

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Campus de Rio Claro

Bruno Farias da Silva

Estudo do processo de anodização de alumínio metálico visando aplicação em
camadas dielétricas de capacitores e transistores

Rio Claro – SP

2019

Bruno Farias da Silva

Estudo do processo de anodização de alumínio metálico visando aplicação em camadas dielétricas de capacitores e transistores

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, câmpus Rio Claro, como parte dos requisitos para conclusão do curso de bacharelado em Física.

Orientador: Prof. Dr. Lucas Fugikawa Santos

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Lucas Fugikawa Santos

Prof. Dr. Giovani Gozzi

Prof. Dr. Makoto Yoshida

Prof. Dr. Alexandre Mesquita

Rio Claro – SP

2019

S586e Silva, Bruno Farias da
Estudo do processo de anodização de alumínio metálico visando aplicação em camadas dielétricas de capacitores e transistores / Bruno Farias da Silva.
-- , 2019
35 p. : il., tabs. + 1 CD-ROM

Trabalho de conclusão de curso (-) -
Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Araraquara,
Orientador: Lucas Fugikawa Santos

1. Medidas elétricas. 2. Física. 3. Dispositivos de
filme fino. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp.
Biblioteca da Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Araraquara. Dados
fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

RESUMO

Neste trabalho o autor estuda o processo de anodização do alumínio metálico para formação de Al_2O_3 buscando aplicar na fabricação de transistores de filme fino (TFT). Para investigar a influência de parâmetros como densidade de corrente, pH da solução eletrolítica, tensão final e o tempo em que essa tensão é mantida, usados na técnica de anodização foram confeccionados capacitores de placas paralelas, por sua vez analisados usando o método de espectroscopia de impedância. Foi possível encontrar uma relação entre constante dielétrica e taxa de crescimento da camada de óxido de alumínio anodizado (OAA), tempo de corrente constante com variação da capacitância em relação à frequência, tensão de ruptura do dielétrico de óxido de alumínio anodizado, e a relevância de outros fatores como o método usado para deposição do alumínio metálico no substrato de vidro.

ABSTRACT

In this work the author studies the anodizing process of metallic aluminum for Al_2O_3 formation aiming to apply in the manufacture of thin film transistors (TFT). To investigate the influence of parameters such as current density, pH of the electrolyte solution, final voltage and the time at which this voltage is maintained, used in the anodizing technique, parallel plate capacitors were made, therefore using the impedance spectroscopy method. It was possible to find a relation between dielectric constant and growth rate of anodized aluminum oxide (OAA) layer, constant current time with varying capacitance in relation to frequency, anodized aluminum oxide dielectric breakdown voltage, and relevance other factors such as the method used for the deposition of metallic aluminum on the glass substrate.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Transistor.....	2
1.2. Anodização de alumínio metálico.....	3
2. MATERIAIS E MÉTODOS.	5
2.1. Preparo do substrato.....	5
2.2. Anodização.....	6
2.3. Espectroscopia de impedância elétrica.....	11
2.4. Capacitância.....	12
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.	16
3.1. Análise da impedância.....	16
3.2. Análise da capacitância.....	18
3.3. Ruptura do dielétrico.....	20
3.4. Variação da capacitância.....	21
3.5. Corrente na fase inicial de anodização.....	24
3.6. Influência da técnica de deposição do alumínio.....	26
3.7. Considerações finais das análises.....	27
4. CONCLUSÕES.	28
5. BIBLIOGRAFIA.	29

1. INTRODUÇÃO

Poderíamos dar início a esse trabalho falando da importância da invenção de E.G.von Kleist, em 1745, que foi o primeiro aparato a conseguir armazenar cargas elétricas, e que, depois de muitas modificações, deu origem ao componente que hoje conhecemos como capacitor. Porém vamos mais adiante na história, mais ainda do que a idealização do transistor de efeito de campo por Julius Edgar Lilienfeld, em 1926, ou a confecção do primeiro transistor de contato pontual, em 1947, por John Bardeen, Walter Brattain e William Shockley, apesar de este ser um dos maiores avanços tecnológicos da história, vamos iniciar este trabalho falando de um dispositivo que ficou em segundo plano durante muito tempo, o transistor de filme fino.

O transistor de filme fino, ou *thin film transistor* (TFT), teve sua técnica de fabricação refinada em meados dos anos 90, porém o interesse no estudo desse tipo de componente veio apenas no início do século XX, quando sua aplicação na fabricação de telas de cristal líquido, ou LCD, se mostrou promissora. Essa tecnologia possibilitou telas com maior resolução a medida que se torna possível agrupar mais transistores por área da tela, já que neste tipo de equipamento os pixels devem ser controlados individualmente. Entre outras vantagens deste dispositivo estão a sua flexibilidade, transparência e baixo custo.

O interesse em pesquisas utilizando esse tipo de dispositivo só vem aumentando uma vez que empresas com renome mundial apostam cada vez mais em dispositivos flexíveis e transparentes, que abriram caminho para novas tecnologias e aplicações.

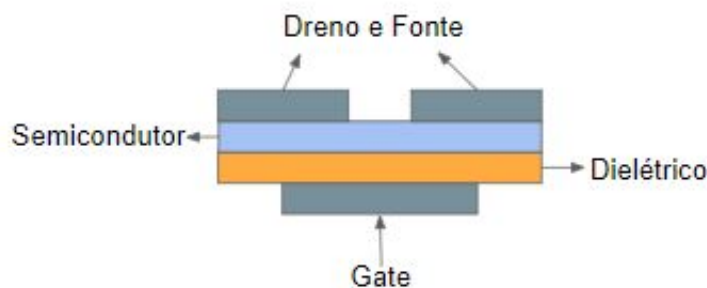
Pensando nesses interesses, temos como objetivo a fabricação e caracterização de capacitores cuja camada dielétrica é formada pela oxidação anódica de alumínio metálico, que tem características compatíveis para a aplicação em substratos flexíveis.

Iremos analisar os reflexos de cada parâmetros de fabricação de camadas dielétrica de capacitores pelo método de anodização, buscando as melhores

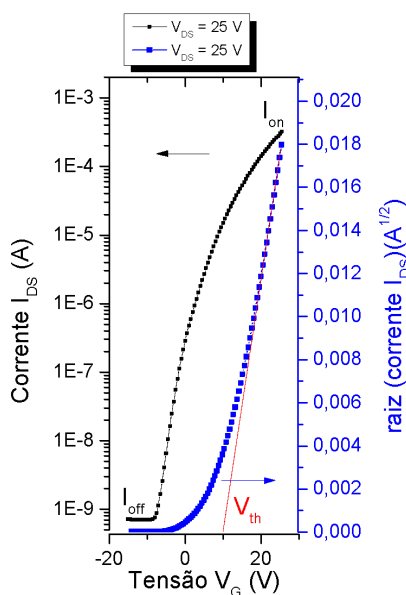
características para aplicar na produção de camadas dielétricas de transistores de filme fino.

1.1. Transistor.

Um transistor de filme fino é um tipo especial de transistor de efeito de campo, que é de maneira geral um componente composto por 3 terminais metálicos, dreno, fonte e *gate*, uma camada isolante e uma camada semicondutora, como mostrada na figura 1, logo a baixo. Existem outras configurações básicas que o TFT pode ser estruturado, porém vamos nos focar nesse exemplo para ressaltar a importância de cada uma das camadas.



(Figura 1: Esquema para ilustrar a composição de um transistor de filme fino.)



(Figura 2: Gráfico de resposta de um transistor de filme fino usado como exemplo.)

A principal aplicação do TFT é como uma chave em um circuito elétrico, ou seja, no caso de ser aplicada uma tensão na fonte, a corrente que passa da fonte para o dreno será modulada de acordo com a tensão aplicada no *gate*. Quando não houver diferença de potencial no *gate* o semicondutor apresenta baixa condutividade elétrica, o que poderá ser identificado como se o circuito estivesse aberto. No momento em que é aplicada uma diferença de potencial

no *gate*, são induzidas cargas no semicondutor, de forma a aumentar sua condutividade, ou seja, o circuito passa para a condição de fechado.

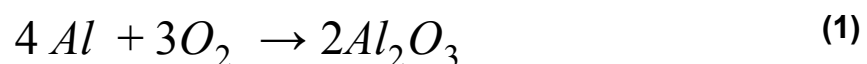
Podemos observar que a camada dielétrica, apesar de não ter sido citada diretamente, tem importância na qualidade do dispositivo, já que quando uma tensão é aplicada no *gate* ele deve ter uma boa capacidade de deixar ser permeado pelo campo elétrico, sem que haja uma corrente elétrica passando por ele, corrente essa que poderia ocasionar um ruído na corrente passando da fonte para o dreno.

Para que o dielétrico cumpra sua função da melhor forma possível ele deve ter características como, alta capacitância, para induzir o máximo de cargas possíveis com baixa tensão, não apresentar corrente de fuga, e alta rigidez do dielétrico, para evitar uma possível degradação do dispositivo, ocasionando um curto circuitos.

Na indústria é comum o uso de óxido de silício (SiO_2) como dielétrico devido a sua fácil manipulação e baixo custo, por outro lado o óxido de alumínio, pouco usado, tem a vantagem de ser compatível com substratos flexíveis e apresenta melhores qualidades dielétricas.

1.2. Anodização de alumínio metálico.

O alumínio metálico apresenta naturalmente uma camada superficial, super fina, homogênea e transparente, de aproximadamente 1 nm de espessura, de óxido de alumínio, devido sua grande afinidade com o oxigênio. Essa camada de óxido atua como uma camada protetora, impedindo que o interior da peça passe pelo processo de oxidação, processo esse explicitado na reação a seguir:



O óxido de alumínio é uma das substâncias mais duras existentes, mas suas características mais especificamente dependem da sua organização, podendo formar um cristal ou permanecer como uma camada amorfa. O processo de anodização consiste na oxidação de uma superfície metálica ao usá-la como ânodo de uma cuba eletrolítica, enquanto o cátodo deve ser um metal inerte, ou seja, que

não faça parte da reação. Esse processo é vastamente usado na indústria para o recobrimento de superfícies, pois, como no caso do alumínio citado acima, a camada de óxido protege a superfície de riscos, o interior da oxidação, com o acréscimo da possibilidade de preencher os poros com pigmentos, dessa forma dando coloração a superfície.

Na anodização, a camada formada tem diferentes propriedades, dependendo dos parâmetros usados, podendo, por exemplo, variar sua porosidade. No caso de recobrimento industrial, é usado ácido forte e inorgânico, tal qual o ácido sulfúrico, pois se espera que a camada seja porosa e resistente. Os poros são necessários para que partículas do pigmento penetrem no material, e quando este passa por uma imersão em água fervente, os poros se fecham, deixando o pigmento fixado dentro da camada de óxido.

Podemos separar em dois tipos as camadas de óxido de alumínio anodizado (OAA), são elas do tipo poroso e do tipo barreira, como explicado anteriormente, o mais usado é o tipo poroso, pelo interesse em recobrimento, enquanto o tipo barreira apresenta maior dureza, compacto e com ótimas propriedades dielétricas.

Para a confecção da camada de OAA do tipo poroso é comum o uso de ácidos fortes e inorgânicos na solução eletrolítica, paralelo a aplicação de tensão constante. Enquanto que para o crescimento de OAA do tipo barreira, são usados ácidos fracos ou orgânicos na solução eletrolítica, e é usada uma fonte de corrente de modo que se torna mais direto o controle da velocidade de crescimento desta camada.

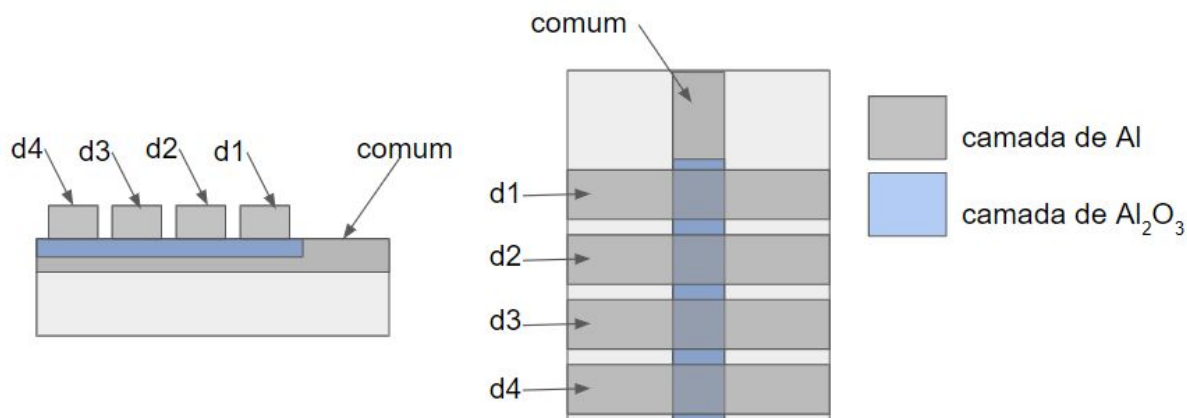
Outros parâmetros ainda não citados que podem interferir no produto final da anodização é a limpeza da superfície, onde resíduos de gordura, por exemplo, podem ocasionar manchas escuras no filme, a qualidade do metal usado, onde pode variar de facilmente anodizado, resultados fracos ou até simplesmente não anodizar.

2. MATERIAIS E MÉTODOS.

Neste capítulo apresentamos a descrição dos materiais e dos processos usados para a produção de capacitores de filme fino pelo método de anodização e as medidas elétricas realizadas. Apresentaremos desde o preparo da solução eletrolítica e a regulação de seu pH, até a aplicação da tensão e o formato da curva de crescimento do óxido de alumínio esperado, o que irá culminar nos parâmetros de fabricação a serem analisados.

2.1. Preparo do substrato.

Na figura 2 podemos ver a estrutura esperada do dispositivo produzido. Temos um substrato de vidro onde inicialmente depositamos uma camada fina de alumínio, na vertical, o qual passará pelo processo de anodização, em uma solução eletrolítica com parâmetros controlados, para análise do impacto no produto final. Posteriormente foram depositadas as faixas na horizontal, completando os nossos dispositivos, que são nomeados de acordo ao que está sendo representado na figura 1.



(Figura 3: Esquema da estrutura e nomenclatura das amostras)

Para a confecção dos dispositivos de forma apropriada, foi necessário o preparo com antecedência do substrato. Realizamos a clivagem de lâminas de microscópio, nas dimensões de 51 mm por 38 mm e marcamos cada amostra com uma sequência de letra e número para sua devida identificação.

A limpeza do substrato foi feita após a identificação, inicialmente com detergente e água destilada a fim de remover gordura e pequenas partículas. Os substratos foram colocados em um suporte e submersos em uma solução de detergente alcalino e água destilada a 50 °C, e deixados em banho ultrassônico por 15 minutos. Após outro enxague em água destilada e feita a secagem com ar comprimido, os substratos voltam para o banho ultrassônico por mais quinze minutos, porém dessa vez com acetona à temperatura ambiente. Em seguida mergulhados em água destilada para a remoção de parte da acetona, a fim de evitar o aparecimento de manchas quando seco novamente no ar comprimido, e levados à câmara para limpeza com plasma por 10 minutos em potência média.

Com os substratos devidamente limpos, eles passam pelo processo de evaporação térmica, ou por pulverização catódica (do inglês *sputtering*), onde foi depositado a camada de alumínio na vertical com uma largura de 3 mm e uma espessura de 100 nm a 200 nm, com diferentes taxas de deposição. Existem também outros métodos ainda mais sofisticados, porém vamos nos limitar a analisar a influência desses dois métodos de deposição.

Com a amostra pronta para ser feita a anodização seguimos para o preparo da solução eletrolítica. Escolhemos o ácido tartárico para a fabricação, pois de acordo com a literatura, é recomendado o uso de um ácido fraco ou orgânico quando se tem como alvo a confecção de uma camada de OAA do tipo barreira.

O eletrólito foi preparado com uma proporção de 0,75 g de ácido tartárico, 25 ml de água destilada e 100 ml de etilenoglicol. A solução foi agitada em um agitador magnético até a completa solubilização do ácido tartárico, para então fazer a correção do pH da solução usando hidróxido de amônio. Analisamos soluções com pH de 5,95 à 6,8 medidos com phmetro eletrônico.

2.2. Anodização.

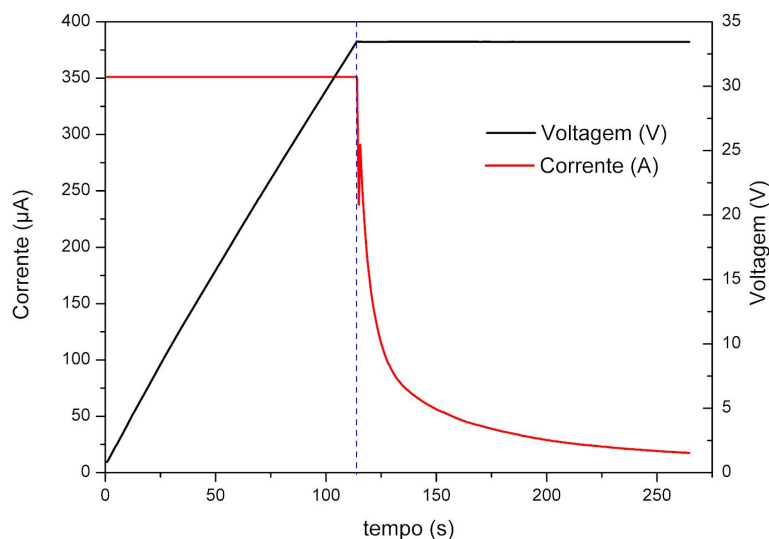
Como definimos previamente na introdução os itens necessários para o uso da técnica, vamos agora nos apegar as minúcias do material usado no processo de confecção das amostras presentes neste trabalho. Descrevendo o sistema usado, depositamos 30 ml da solução eletrolítica em repouso dentro de um becker de 50 ml

acoplado a uma tampa feita em uma impressora 3D com o propósito de segurar os eletrodos em posição paralela a uma distância de 1 cm entre eles e de forma que as amostras sempre fiquem submersas a mesma quantidade e com a mesma distância até o contra eletrodo de aço banhado a ouro.

Escolhemos usar uma fonte Keithley 2410 para o controle da corrente e da tensão, que como mencionados na introdução, de acordo com a literatura são parâmetros de grande importância para a estrutura final da camada de OAA. Se espera que a tensão esteja diretamente relacionada com a espessura do filme e a corrente com seu tempo de crescimento e qualidade do filme.

Como nosso objetivo é a fabricação de capacitores, precisamos de uma camada OAA do tipo barreira, que tem melhores propriedades dielétricas. Para sua confecção é necessário uma fonte de corrente, baixa densidade de corrente elétrica durante todo o processo. Porém escolhemos mesclar as duas técnicas buscando melhores resultados.

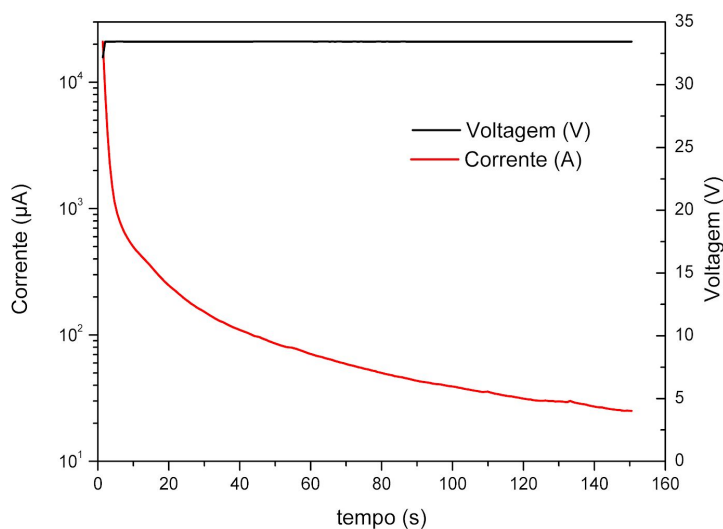
Foi escolhida a curva de corrente e tensão do processo da amostra cuja tensão final é de 33,4 V mantido por 150 segundos, com densidade de corrente de 5,85 A/m², para servir de exemplo na figura 4.



(Figura 4: curva de anodização para o crescimento de Al₃O₂ em uma tensão final de 33,4V durante 150 segundos, com uma densidade de corrente de 5,85 A/m². Esse processo foi realizado com uma solução eletrolítica com pH 6,8 e um substrato com uma camada de alumínio com 100 nm depositado por evaporação térmica)

Neste gráfico podemos observar que temos, à esquerda da linha tracejada azul, um período onde a corrente é mantida constante para que tenhamos o crescimento do óxido, de forma lenta, modulada pela densidade de corrente que vamos analisar sua importância para o processo no próximo capítulo. À direita da linha azul tracejada temos então a troca para o regime de tensão constante, mantida pelo tempo definido. Esse período apresenta relevância, pois com tensão constante, se espera que a camada de óxido não aumente de espessura, mas preencha possíveis falhas, que reflete na corrente no sistema, mostrando que a resistividade do filme está aumentando gradativamente.

É importante ressaltar que apesar desse ser o modelo que seguimos e usamos para a confecção da maior parte das amostras neste trabalho, foram escolhidas outras cinco amostras para seguir outro modelo mais simples para formar OAA, para podermos ter como comparativo. Podemos observar a diferença no crescimento à tensão constante no processo abaixo onde usamos tensão de 33,4 V durante 150 segundos, sem o uso de uma corrente constante inicial, escolhido como exemplo, na imagem abaixo.



(Figura 4: curva de anodização para o crescimento de Al_2O_3 à tensão constante em 33,4V durante 150 segundos em uma solução de pH 6,8 e com espessura da camada de alumínio, depositado por evaporação térmica, de 100 nm)

Após retiradas do eletrólito, as amostras foram colocadas no banho ultrassônico com isopropanol por 15 minutos e secadas com auxílio de ar comprimido. Antes de finalizar o processo depositando a camada superior do capacitor com a mesma técnica usada para o terminal comum, já anodizado nessa etapa, é necessário fazer um recozimento da amostra por uma hora a 120 °C e em vácuo.

As informações presentes até este ponto contemplam os detalhes dos métodos de confecção da camada dielétrica do capacitor a serem analisados no capítulo seguinte. Todos os processos feitos e parâmetros variados, como detalhado neste capítulo, estão presentes na tabela a seguir, agrupados de forma a facilitar a visualização do leitor, que pode porventura ter a necessidade de retornar e conferir os processos seguidos e comentados adiante.

Processo	tensão final (V)	densidade de corrente (A/m)	tempo de V constante (s)	pH da solução	espessura do Al (nm)	técnica utilizada para deposição
01	33,44	X	150	6,8	100	Evaporação térmica
02	25,05	5,85	150	6,8	100	Evaporação térmica
03	41,74	5,85	150	6,8	100	Evaporação térmica
04	25,05	X	150	6,8	100	Evaporação térmica
05	16,78	X	150	6,8	100	Evaporação térmica
06	41,74	X	150	6,8	100	Evaporação térmica
07	16,78	6,28	150	6,8	100	Evaporação térmica
08	33,44	5,85	150	6,8	100	Evaporação térmica
09	28,99	6,28	150	6,8	100	Evaporação térmica
10	28,98	X	200	6,8	100	Evaporação térmica
11	36,97	6,28	200	6,8	100	Evaporação térmica
12	20,02	6,50	300	6,55	100	Evaporação térmica
13	20,06	6,50	300	6,55	100	Evaporação térmica
14	20,07	6,50	300	6,55	100	Evaporação térmica
15	46,21	6,50	300	6,55	100	Evaporação térmica
16	20,06	6,50	300	6,55	100	Evaporação térmica
17	27,00	6,50	300	6,55	100	Evaporação térmica
18	24,95	2,90	300	6,55	150	Evaporação térmica
19	25,05	6,28	300	6,55	150	Evaporação térmica
20	24,99	2,90	300	6,55	150	Evaporação térmica
21	24,95	6,28	300	6,55	150	Evaporação térmica
22	24,98	1,74	300	6,8	100	<i>sputtering</i>
23	24,95	5,22	300	6,8	100	<i>sputtering</i>
24	24,99	1,74	900	6,8	100	<i>sputtering</i>
25	24,95	3,48	150	6,5	100	<i>sputtering</i>
26	25,04	3,48	300	6,5	100	<i>sputtering</i>
27	25,04	5,22	300	6,5	100	<i>sputtering</i>
28	24,99	1,74	300	6,8	200	<i>sputtering</i>
29	24,95	1,74	300	5,95	200	<i>sputtering</i>
30	24,99	5,22	300	5,95	200	<i>sputtering</i>
31	24,98	1,74	150	5,95	200	<i>sputtering</i>
32	24,94	5,22	150	5,95	200	<i>sputtering</i>
33	24,95	1,74	900	6,5	200	<i>sputtering</i>
34	24,98	5,22	300	6,5	200	<i>sputtering</i>
35	24,99	1,74	300	6,5	200	<i>sputtering</i>

(Tabela 1: Processos de anodização realizadas ao longo deste trabalho relacionado às suas devidas variações durante a produção de cada amostra)

2.3. Espectroscopia de impedância elétrica.

Para que possamos fazer a análise das características dos dispositivos formados, de acordo com o que será descrito, foram extraídas informações usando um Solartron si 1260. Este equipamento pode ser usado para aplicar tensão alternada, de modo que, nos possibilita fazer uso de uma técnica conhecida como espectroscopia de impedância.

Quando falamos de corrente alternada, a grandeza resistência não é mais suficiente para descrever a dificuldade de uma corrente percorrer o sistema, pois diferentes componentes eletrônicos vão apresentar comportamentos característicos, que estão, por sua vez, relacionados a diversos fenômenos, de forma que cada componente irá se relacionar à parâmetros específicos que irão refletir na corrente. Para que possamos então analisar tais sistemas usamos o termo impedância, que tem característica de ser mais abrangente quando se trata de descrever a dificuldade de uma corrente percorrer determinado sistema. Reescrevendo então a primeira lei de Ohm como:

$$v = Z^* . i \quad (2)$$

Onde “ v ” minúsculo passa a ser uma diferença de potencial instantânea, “ i ” uma corrente instantânea e “ Z^* ” a impedância do sistema. Quando tratamos de um sinal de onda senoidal podemos ainda reescrever da seguinte forma, abandonando o instantâneo em troca de outros parâmetros.

$$v = Z^* . I . \cos(\omega t) \quad (3)$$

Chegamos então em uma relação onde trocamos a variação que tínhamos em i por seu valor máximo I associado ao tempo t e uma taxa de variação ω que é a frequência angular do sinal de corrente. É importante ressaltar neste ponto que como existe uma defasagem da corrente de um capacitor em relação a de uma resistência, portanto a corrente, bem como a impedância, pode ser subdividida em duas, uma real e outra imaginária, normalmente representadas por Z e Z' respectivamente.

Deste modo, como o aparelho mede e gera a corrente e a tensão, o equipamento tem todo necessário para, a partir da resposta do dispositivo, determinar qual é a impedância efetivamente dos nossos dispositivos, que terá, como apresentado nas equações, uma dependência da frequência. Podemos então analisar essa dependência, e esse método de interpretação do sistema é conhecido como espectroscopia de impedância.

2.4. Capacitância.

A aquisição de dados de capacitância está diretamente relacionado com a de impedância e foi feito pelo mesmo equipamento. Trazendo novamente o conceito de impedância real e imaginária como:

$$Z^* = Z + iZ' \quad (4)$$

Onde i é o elemento imaginário ($i = \sqrt{-1}$). A parte imaginária da impedância, também chamada de reatância, está relacionada a reatância indutiva e reatância capacitiva. Para o caso que iremos analisar podemos desprezar a reatância indutiva, logo podemos relacionar a capacitância pela seguinte equação:

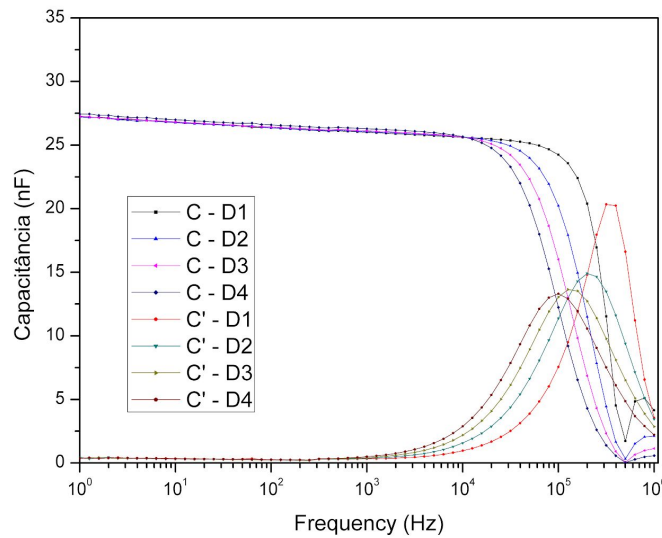
$$C^* = 1/(i.\omega.Z^*) \quad (5)$$

Onde C é a capacitância total do dispositivo. Essa equação pode, por sua vez, ser reduzida a outras duas, separando a parte imaginária e real da capacitância em C' e C .

$$C = \frac{-Z'}{\omega|Z^{*2}|} \quad (6)$$

$$C' = \frac{Z}{\omega|Z^{*2}|} \quad (7)$$

Como podemos ver, essa forma relaciona diretamente as diferentes componentes da capacitância com as da impedância, onde a capacitância real está relacionada com a capacidade de acumular cargas, enquanto a componente imaginária com a perda de energia. Uma vez que estamos medindo apenas o nosso dispositivo que em princípio se comporta como um capacitor a componente imaginária não deveria ser relevante, porém no capítulo a seguir vamos analisar como de fato os dispositivos formados não funcionam de forma ideal, mas por hora, é importante saber como foram feitas as medidas para possibilitar nossas futuras análises. A seguir está uma representação dessas medidas.



(Figura 5: curva de capacitância medida nos dispositivos formados no substrato onde foram depositados 100 nm de alumínio pela técnica de sputtering, passou por anodização em uma solução com ph 6,8, densidade de corrente de 1,74 A/m² e tensão final de 25V mantida por 900 segundos)

Para analisarmos as características físicas que nos vão ser interessantes, no próximo capítulo, partiremos da equação (8) que iremos reescrever de forma que tenhamos como analisar de fato o dielétrico que foi formado em termos de suas características físicas, para isso trabalharemos o conceito de carga e potencial elétrico e reescrevemos eles para alinhá-los com a geometria dos capacitores formados.

$$V_c = Q/C \tag{8}$$

Onde Q é a carga do capacitor, V_c a tensão aplicada nele, e C a capacitância medida nos dispositivos, em nossas análises usaremos a média de todas as medidas da capacitância real entre 1 Hz e 10^4 Hz.

$$Q = \sigma.A \quad (9)$$

$$V = E.d \quad (10)$$

Nas equações (9) e (10) temos a carga reescrita em termos da área do capacitor, a qual podemos medir efetivamente, pois nada mais é do que a intersecção das faixas de alumínio depositados no substrato e uma densidade superficial de carga σ . Da mesma forma reescrevemos o potencial para estar relacionado ao campo elétrico (E) de placas paralelas, novamente que está relacionado com a geometria do nosso capacitor, e a distância entre as placas d . Apesar de agora termos certas dependências relevantes vamos ainda reescrever a densidade de carga para estar relacionado a esse campo elétrico, já mencionado, que é o que de fato mantém as cargas “aprisionadas” no capacitor, mas para isso é importante lembrar que estamos desprezando o efeito de borda, uma vez que a área dos capacitores é muito maior que a distância entre as placas isso não se faz de fato um problema.

$$\oint E dA = q/(\epsilon_0.k) \quad (11)$$

$$E = \sigma/(\epsilon_0.k) \quad (12)$$

$$\sigma = E.(\epsilon_0.k) \quad (13)$$

Onde k , que é a constante dielétrica, se faz necessário uma vez que o meio que separa as placas não é mais, simplesmente, o vácuo. Levando as equações (9), (10) e (13) em (8) temos:

$$C = \varepsilon_0 . k . A / d \quad (14)$$

Incapazes de medir a distância entre as placas, no laboratório que desenvolvemos esse trabalho, que seria um dado de grande importância, buscamos outro meio de chegar a essa relação. De acordo com a literatura, a espessura da camada oxidada deveria estar diretamente relacionada à tensão final aplicada durante o crescimento da camada de OAA por uma taxa de crescimento, ou seja:

$$d = T_a \cdot V_f \quad (15)$$

Dessa forma chegamos finalmente a seguinte equação, onde trocamos a dependência da distância pela taxa de crescimento e a tensão final aplicada, que é um dos parâmetros de fabricação.

$$C = \frac{k \cdot \varepsilon_0 \cdot A}{V \cdot T_a} \quad (16)$$

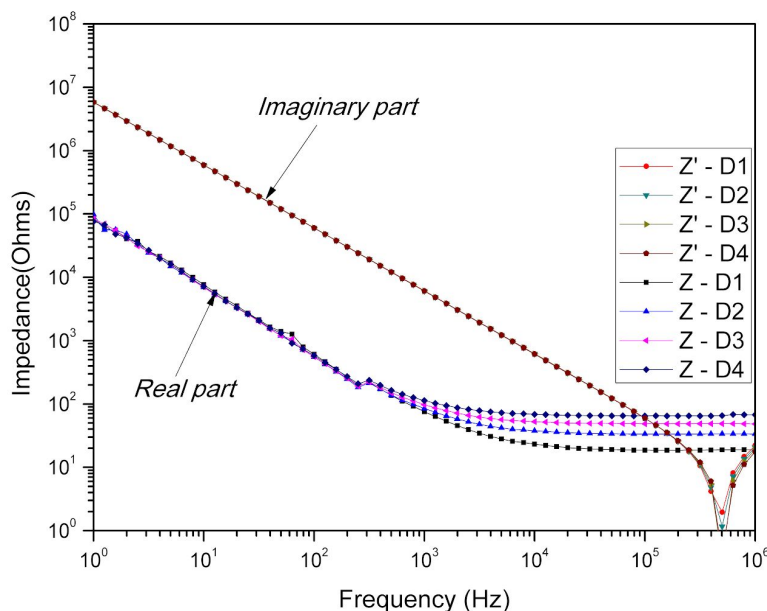
Como já mencionado, a distância entre as placas, que substituímos pela taxa de crescimento, é uma das características mais importantes para os capacitores bem como a constante dielétrica “ k ”. Entretanto como ambas estão relacionadas pela equação anterior de capacitância, e com a falta de opção quanto a medir diretamente a espessura do nosso filme OAA, acabamos por ficar limitados a algumas análises relacionadas a estas grandezas que veremos a seguir.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.

Neste capítulo serão descritos os métodos usados para analisar os aspectos físicos dos capacitores produzidos e a relevância de cada parâmetro de fabricação discutido no capítulo anterior. Para tal iremos usar os dados de capacitância e impedância colhidos das trinta e seis amostras, cada qual com quatro dispositivos, e colocar sobre o olhar minucioso de diversos ângulos, bem como discutir como outros tipo de medida poderiam agregar grandiosamente às nossas conclusões.

3.1. Análise da impedância.

Separamos essa seção do capítulo para destacar e discutir alguns detalhes quanto às medidas de impedância. A seguir estão expostos as medidas de impedância em função da frequência de uma amostra que usaremos como modelo para esta discussão.

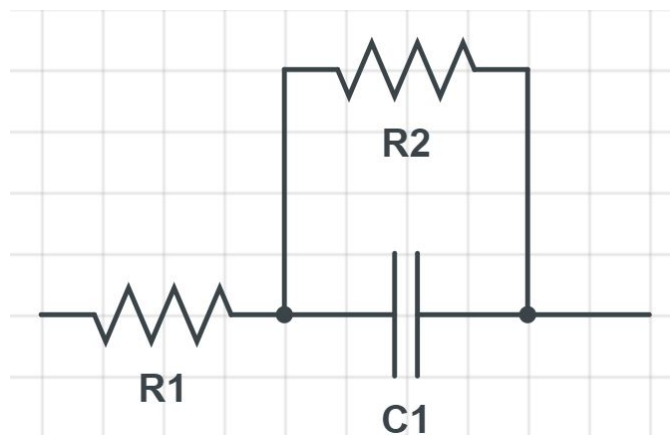


(Figura 6: curva de impedância medida nos dispositivos formados no substrato onde foram depositados 100 nm de alumínio pela técnica de sputtering, passou por anodização em uma solução com ph 6,8, densidade de corrente de 1,74 A/m² e tensão final de 25V mantida por 900 segundos)

Podemos observar que, como o esperado (já que foram confeccionados com os mesmos parâmetros), em baixas frequências os capacitores apresentam mesma impedância, que continua aumentando, ou seja, como não houve uma estagnação. Por outro lado, observando o comportamento com altas frequências, onde não houve carga completa dos capacitores, é notável como as impedâncias divergem entre si. Atribuímos este comportamento à diferença entre suas posições na amostra, como esses dispositivos pertencem a mesma amostra eles têm diferentes distâncias para o terminal comum dos dispositivos, ou seja, o D4 é o mais distante, então se espera que ele seja de fato o com maior resistência, enquanto o D1 que é o mais próximo apresenta menor resistência.

Em outras palavras, em altas frequências o comportamento da curva de impedância deixa de representar características do dielétrico para descrever a resistência dos contatos, que têm diferentes caminhos a percorrer de acordo com a posição do dispositivo na amostra.

Podemos então propor um modelo de circuito para representar o comportamento do dispositivo confeccionado.



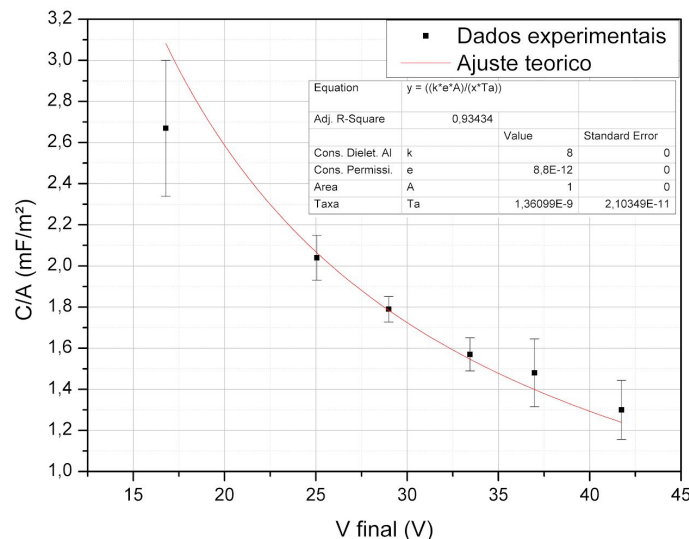
(Figura 7: Representação do circuito equivalente ao dispositivo analisado)

Dessa forma podemos destacar que o comportamento em altas frequências depende de R_1 que é a resistência elétrica dos terminais, C_1 é a capacitância, que vamos analisar mais na seção a seguir, mas como dito podemos observar seu comportamento em baixas frequências e por fim temos R_2 , que é uma resistência que está relacionada com a corrente de fuga e fenômenos de dissipação de energia

no dispositivo. A soma de R_1 e R_2 pode ser medida aplicando corrente constante, que discutiremos mais à frente, mas sua ordem de grandeza está em torno de $5\text{ G}\Omega$.

3.2. Análise da capacitância.

Como mencionado no capítulo anterior seção 2.4., podemos relacionar as medidas de capacitância como os parâmetros físicos do dispositivo pela equação (15), porém como permanecemos com uma incerteza na taxa de crescimento e na constante dielétrica, escolhemos fazer um ajuste teórico da taxa de crescimento, fixando a constante dielétrica entre 7 e 9. Posteriormente podemos comparar os resultados que obtivemos com o presente na literatura.



(Figura 8: gráfico de capacitância média por unidade e área em função da tensão final aplicada nos dispositivos confeccionados com crescimento à corrente constante, onde a principal diferença entre cada amostra é a tensão final aplicada.)

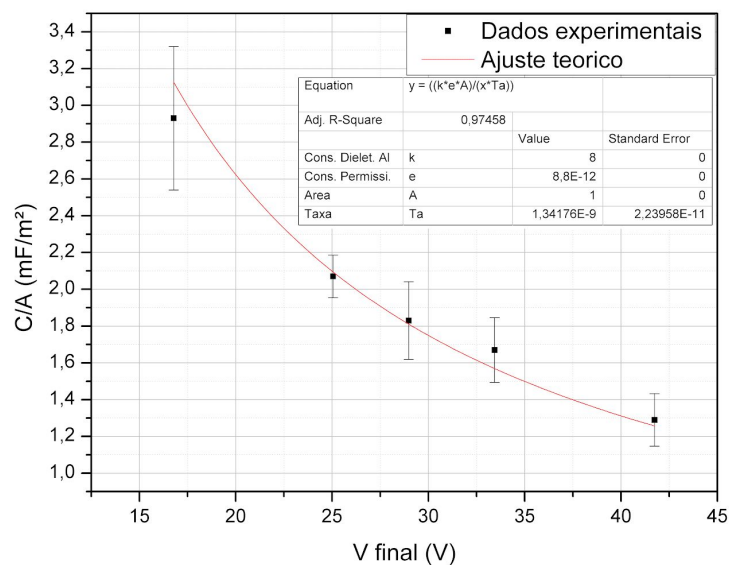
Acima está a figura 8 onde fizemos a análise proposta anteriormente. Observe que para termos dados mais definitivos em relação às qualidades da camada isolante do dispositivo usamos a capacitância por área, deste modo as informações passam a ficar desvinculadas à essa característica físicas que foi escolhida de maneira arbitrária.

Da mesma forma devemos ressaltar que, os dados experimentais presentes no gráfico acima são advindos de uma média entre todos os dados de capacitância,

na faixa de 1 Hz à 10^4 Hz, dos quatro dispositivos de cada amostra selecionada, e cada média está com seu desvio padrão associado. Essas amostras foram escolhidas entre todas as 35 pois o único parâmetro variado entre elas é a tensão final, e todas foram confeccionadas com crescimento a corrente constante.

Sobre o valor encontrado para a taxa de crescimento, no gráfico mostramos o ajuste para uma constante dielétrica igual a 8, mas os valores de 7 e 9 geram taxas, em nanômetros por volt, iguais a $1,19 \pm 0,018$ e $1,53 \pm 0,023$. Procurando na literatura encontramos que esses valores deveriam estar entre 1,2 e 1,6 nanômetros por volt. Apesar de não conseguirmos saber com exatidão qual é a taxa ou a constante dielétrica podemos ter uma boa noção de que estamos no caminho certo, coincidindo com o tabelado na literatura.

Podemos aproveitar e fazer os ajustes teóricos também com os dados das amostras feitas a partir do crescimento a tensão constante. Seguindo os mesmos métodos para que possamos comparar e saber os efeitos de cada método diferente nestes parâmetros.



(Figura 9: gráfico de capacitância média por unidade e área em função da tensão final aplicada nos dispositivos confeccionados com crescimento à tensão constante.)

Como podemos ver na tabela com o ajuste teórico, as taxa encontradas foram bem semelhantes, para ser mais preciso, para constante dielétrica igual a 7 temos uma taxa $1,17 \pm 0,019$ nm/V e para 8 temos $1,51 \pm 0,025$ nm/V.

$k \rightarrow$ Constante dielétrica	$t_a \rightarrow$ Taxa de crescimento, corrente constante (nm/V)	$t_a \rightarrow$ Taxa de crescimento, corrente constante (m/V)
7	$1,19 \pm 0,01$	$1,17 \pm 0,02$
9	$1,53 \pm 0,02$	$1,51 \pm 0,02$

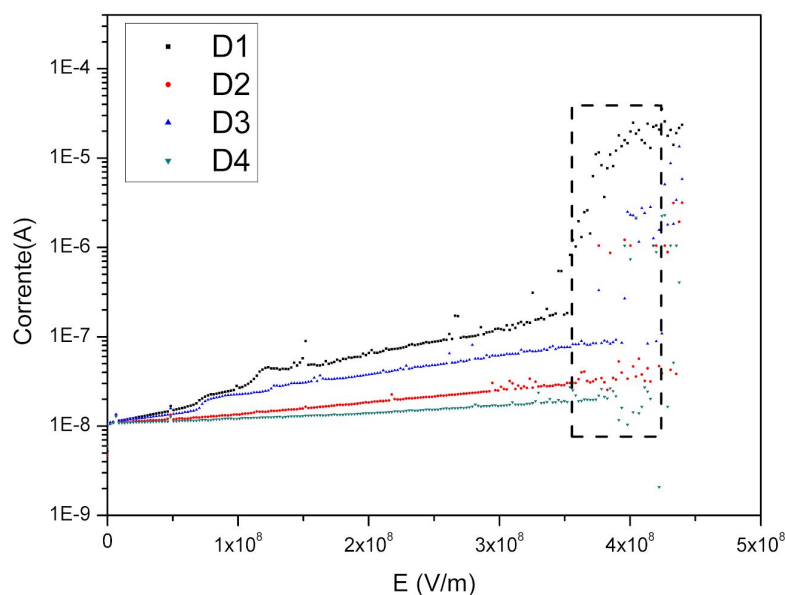
(Tabela 2: Taxas de crescimento para diferentes constantes dielétricas em cada tipo de crescimento)

Comparando a dispersão dos dados apresentados nos dois gráficos anteriores podemos observar que o desvio da capacitância das amostras com crescimento a tensão constante é em média 63% maior que o desvio dos que cresceram à corrente constante, o que reforça nossa escolha deste método de crescimento como o foco para a continuação dos nossos estudos. Iremos explorar melhor isso na seção 3.4..

3.3. Ruptura do dielétrico.

Além das medidas citadas no capítulo anterior, também usamos uma fonte de tensão Keithley 2410-C aplicando tensão, para fazer o teste de ruptura do dielétrico, que tem como função verificar a tensão máxima que os dispositivos podem suportar. Como essa grandeza é comumente apresentada com função ao campo elétrico, faremos a tensão aplicada dividida pela espessura do dielétrico, a qual podemos chegar a uma aproximação baseado no ajuste teórico da taxa de crescimento, feito na seção 3.2..

Na figura 10, estão expostos as medidas de corrente em função do campo elétrico de uma amostra escolhida como exemplo, onde destacamos com uma linha tracejada a região onde ocorreu a ruptura do dielétrico. Podemos ver que o campo elétrico é da ordem de $3,8 \cdot 10^8$ V/m.



(Figura 10: gráfico de corrente por campo elétrico medido nos dispositivos presentes no substrato onde foram depositados 100 nm de alumínio pela técnica de evaporação térmica, passou por anodização em uma solução com pH 6,8, densidade de corrente de 5,85 A/m² e tensão final de 33,4V mantida por 150 segundos)

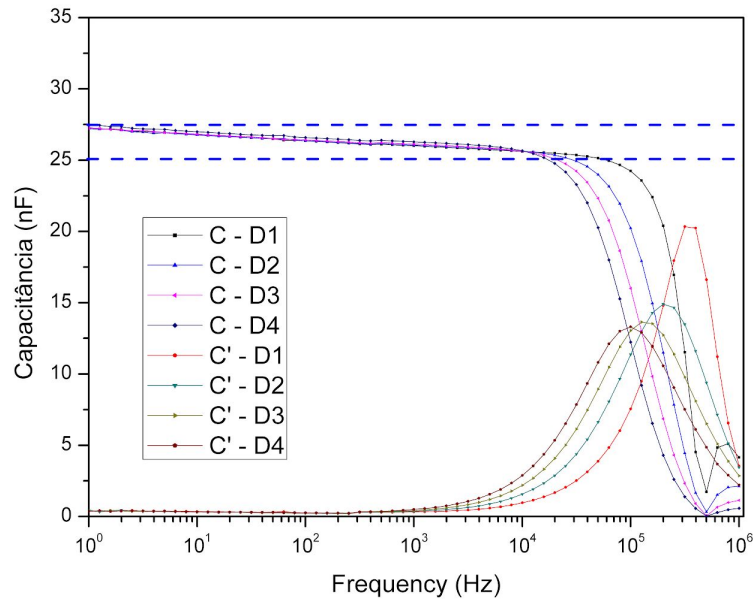
Esse valor pode variar entre as amostras, mas escolhemos este para ilustrar, pois mesmo sendo um dos casos onde houve menores resultados, ainda representam resultados excelentes.

Outro resultado interessante que podemos tirar dessas medidas é a resistência elétrica do filme de óxido de alumínio, que como comentamos anteriormente na seção 3.1. será a soma de R_1 e R_2 , porém como R_2 é muito maior que R_1 , podemos atribuir essa resistência, exclusivamente a R_2 que a partir das medidas de corrente contínua, podemos concluir ser da ordem de 5 G Ω .

3.4. Variação da capacitância.

Enquanto fazíamos análises de capacitância notamos que nossos capacitores tinham comportamentos levemente diferentes do esperado. Na análise de espectroscopia de impedância espera-se que, para capacitores ideais, em altas frequências a capacitância não atinge um valor constante, pois existe um tempo para a carga completa do capacitor, mas em frequências mais baixas é esperado que a

capacitância atinja seu valor máximo, mostrando de fato a capacitância do dispositivo. Como podemos observar no gráfico a seguir, os nossos dispositivos atingem o estágio onde a capacitância deveria estagnar, porém o seu valor continua aumentando mais lentamente.



(Figura 11: curva de capacitância medida nos dispositivos formados no substrato onde foram depositados 100 nm de alumínio pela técnica de sputtering, passou por anodização em uma solução com ph 6,8, densidade de corrente de 1,74 A/m² e tensão final de 25V mantida por 900 segundos. Com linhas tracejadas paralelas para destacar a variação da capacitância ao longo da frequência)

Essa variação significa uma perda da energia armazenada, que pode estar relacionada a uma corrente de fuga, ou a outros efeitos de dissipação. Como temos interesse em minimizar estes efeitos, podemos usar este como um parâmetro de análise de qualidade dos nossos filmes, definindo ele como:

$$\Delta C = (C_{1Hz} - C_{10^4Hz}) \quad (17)$$

$$\Delta C/C_m = (C_{1Hz} - C_{10^4Hz})/C_m \quad (18)$$

Escolhemos o intervalo de 1 Hz à 10⁴ Hz para analisar essa variação, pois seria onde ele deveria estar estagnado, foi também feita sua divisão pela

capacitância média, para chegarmos a um valor que podemos usar em porcentagem de forma que ficará mais clara a relevância no valor efetivo. Devemos ressaltar que essa capacitância média foi calculada da mesma forma que a capacitância usada na análise de espessura, ou seja, foi feita uma média entre todos os dados de capacitância, na faixa de 1 Hz à 10^4 Hz, dos quatro dispositivos de cada amostra.

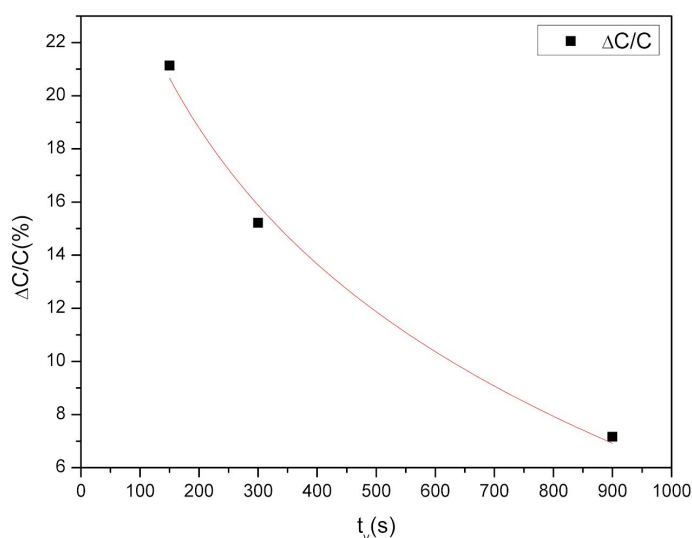
Fazendo uma análise inicial podemos olhar a relevância deste parâmetro quando falamos nos tipos de processos, crescimento com corrente ou tensão constante. Resultando na seguinte tabela:

Processo	Crescimento à corrente constante	Crescimento à tensão constante
$\Delta C/C_m$	21,59%	32,50%

(Tabela 3: Tabela com as variações de capacitância, em porcentagem, medida nas amostras anodizadas pelo processo de crescimento a corrente ou tensão constante para comparação)

Uma das reflexões que esse resultado nos leva é de volta a imagens 8 e imagem 9 quando decidimos que seria mais interessante trabalhar com crescimento a corrente constante devido ao menor desvio padrão encontrado, uma vez que ΔC está diretamente relacionado com o desvio padrão e o intervalo usado para fazer as duas análises foi o mesmo, fica ainda mais clara a importância desse método em nossos resultados.

Seguindo em frente procuramos outro parâmetro que tivesse grande influência se tratando da variação de capacitância e chegamos ao seguinte resultado do tempo em que mantemos a tensão constante ao fim do processo de anodização.



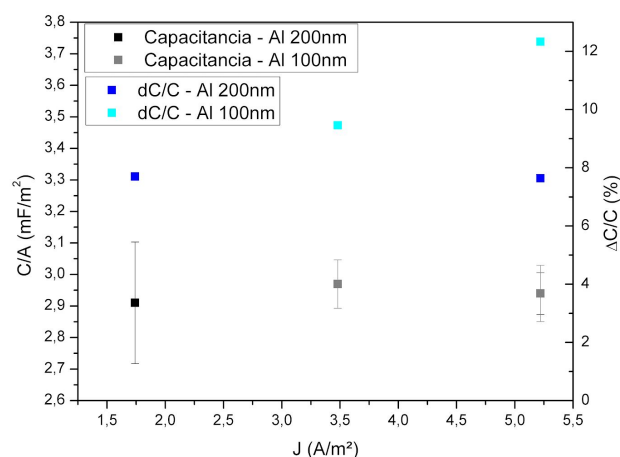
(Figura 12: Gráfico de porcentagem de variação da capacitância, no intervalo de 1 Hz à 10^4 Hz, em função do tempo de tensão constante ao final do processo de anodização)

Infelizmente temos um leque pequeno de variações desse parâmetro para que possamos fazer apropriadamente uma análise da sua dependência de forma mais explícita, porém sua importância já fica clara para a confecção de capacitores pela técnica de anodização.

3.5. Corrente na fase inicial de anodização.

Já vimos que a fase inicial, onde mantemos a corrente constante, tem grande importância no processo de anodização, uma vez que a ausência da mesma nos leva ao processo de crescimento a tensão constante. Processo esse que analisamos em paralelo por vezes neste capítulo sem dar destaque a sua influência no sistema, para nossos objetivos, no resultado final.

Agora iremos nos limitar então a analisar a relevância da densidade de corrente no processo de crescimento do filme OAA em corrente constante, usando como parâmetro de comparação, a capacitância e a variação da capacitância. Usando novamente a capacitância média por área, como já mencionado em tópicos anteriores e com seu desvio padrão associado.



(Figura 13: Gráfico de capacitância por área e impedância por área em função da densidade e corrente de anodização, usando as amostras onde além da espessura da camada de alumínio depositada, a única variação de parâmetros foi a de densidade de corrente)

Podemos observar na imagem 13 que, apesar de existir alguma variação na capacitância, essa variação é muito pequena e todas elas estão contidas umas nos desvios padrão das outras.

Outra observação importante que podemos fazer ainda em relação ao mesmo gráfico é sobre a espessura da camada de alumínio depositada por *sputtering*. Como mostrado na figura 13 as amostras não seguem apenas a mesma relação para os parâmetros analisados, como duas amostras coincidem perfeitamente em questão da capacitância, podemos observar entretanto que a variação na capacitância diminui significativamente com o aumento da espessura.

Mesmo sem influenciar no valor de capacitância média dos capacitores formados a espessura da camada de alumínio a ser anodizada apresenta importância para a formação de bons filmes de óxido de alumínio, bem como a densidade de corrente que tem efeito semelhante em camadas mais finas de alumínio, onde menores densidades de corrente apresentaram melhores resultados. É interessante pontuar que ainda seria interessante analisar sua relação com a rugosidade dos filmes formados.

3.6. Influência da técnica de deposição do alumínio.

Como mencionado no capítulo anterior usamos dois métodos diferentes de deposição do alumínio, por evaporação térmica e *sputtering*, inicialmente apenas com a intenção de obter maior controle da espessura do filme de alumínio metálico. O que não esperávamos é que os resultados de capacitância seriam tão diferentes dos já produzidos até então.

Para a análise a seguir usamos um grupo de amostras onde todas foram anodizadas em uma tensão final de 25 V, tempo de tensão final do crescimento semelhantes, mesma solução eletrolítica com pH 6,8, e espessura da camada de alumínio de 100 nm. O outro parâmetro que foi variado dentro desse grupo é a densidade de corrente, a qual mostramos anteriormente ter pouco, ou nenhum, reflexo nos aspectos dos dispositivos que vamos analisar a seguir.

C/A (mF/m ²)	desvio %	dC/C	impedância * A (ohms*m ²)	desvio %	técnica de deposição	Densidade de corrente (A/m ²)
2,04	5,34%	14,89%	65,4	20,38%	evaporação	5,85
2,83	4,28%	12,68%	52,7	3,01%	<i>sputtering</i>	1,74
3,04	2,75%	9,19%	49,9	1,43%	<i>sputtering</i>	5,22

(Tabela 4: Tabela com as características dos dispositivos selecionados para a análise da relevância de diferentes processos de deposição no filme formado de OAA)

Podemos ver que a variação entre as amostras que tiveram a camada de alumínio depositada por *sputtering* tem em média uma capacitância por área igual a 2,94 mF/m², como uma variação de 3,5% enquanto o que teve o alumínio depositado por evaporação térmica ficou 30,5% menor. O que nos leva às seguintes hipóteses, o filme de óxido formado ficou mais fino, ou a constante dielétrica ficou maior nos filmes onde usamos a técnica de deposição por *sputtering*.

Essa é uma questão que poderia ser resolvida a partir da medida de espessura do dielétrico, mas independente de qual seja a resposta o mais importante é que invariavelmente a deposição por *sputtering* é uma opção melhor para a confecção de capacitores, uma vez que eles apresentam capacitâncias maiores e menores desvios, tanto de impedância quanto de capacitância.

3.7. Considerações finais das análises.

Devido ao grande número de variáveis presentes neste trabalho alguns parâmetros ficaram em segundo plano, por exemplo, o pH da solução eletrolítica, que o dado de relevância que temos é em relação ao *yield*.

Yield, do inglês produção, é o nome dado ao fator que mede a reprodutibilidade de determinado dispositivo. Uma vez que demonstramos que nossos dispositivos não apresentam grande flutuação em seus valores para amostrar com mesmos parâmetros de fabricação, podemos definir esse parâmetro como:

$$Yield = D_f / N \quad (19)$$

Onde “D_f” representa o número de dispositivos funcionais dentro de um grupo contendo “N” dispositivos, lembrando que cada amostra que produzimos é composta por quatro dispositivos. Com esse parâmetro esclarecido é apresentado na tabela abaixo esse fator aplicado às amostras confeccionadas com diferentes pHs.

pH	<i>Yield</i>	n° dispositivos
5,95	0,56	16
6,5	0,71	24
6,8	0,94	16

(imagem 5: Tabela com o fator de reprodutibilidade dos dispositivos relacionado ao pH da solução eletrolítica na qual os dispositivos passaram pelo processo de anodização)

Como mostrado na tabela acima tivemos uma reprodutibilidade maior em soluções menos ácidas. Os problemas apresentados, nos dispositivos que foram dados como não funcionais, são variados como curto circuito, imperfeições visíveis nos filmes e ou ausência de contato.

Novamente chegamos em uma conclusão muito mais qualitativa do que quantitativa, porém ainda é um passo importante, pois nos aponta para direções de interesse para futuros trabalhos com a técnica de anodização.

4. CONCLUSÕES.

Neste trabalho foi apresentada uma descrição detalhada sobre como produzir uma camada dielétrica com a técnica de anodização, que aplicamos em capacitores de placas paralelas de forma a analisar os parâmetros de fabricação, tais como a tensão final aplicada, tempo de tensão constante, densidade de corrente, pH da solução eletrolítica e foram comparadas duas técnicas para a deposição do alumínio, *sputtering* e evaporação térmica.

Para análise quantitativa foram usadas medidas de capacitância e impedância dos capacitores produzidos, levando a diversas descobertas quanto a qualidade do filme formado relacionado com os fatores de fabricação, como a importância do tempo da tensão mantida constante e a superioridade da técnica de *sputtering* para esse tipo de procedimento.

Não obtivemos sucesso na aplicação deste método para a confecção de TFT, apesar de usarmos os mesmos parâmetros que funcionaram para o capacitor, os transistores apresentaram curto circuito todas as vezes, o que pode significar que a porosidade e rugosidade do nosso filme OAA ainda não está bom o suficiente para este propósito.

Temos como perspectivas futuras um maior refinamento da técnica de anodização, ao não reutilizar soluções eletrolíticas, pois ao longo do processo foi percebido que as soluções degradam rapidamente, mudando alguns de seus parâmetros, bem como acrescentar um agitador magnético para homogeneizar a solução durante o processo de anodização, pois ocorreram casos em que o filme de alumínio foi oxidado completamente na área mais próxima a superfície da solução eletrolítica.

Pretendemos adicionar medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para que possamos determinar por outros métodos a espessura da camada OAA formada, o que levaria a uma maior precisão da taxa de crescimento e da constante dielétrica do filme.

5. BIBLIOGRAFIA.

- [1] GOMES, Tiago Carneiro. Dispositivos MIS à base de Ftalocianina e óxido de alumínio produzidos por impressão jato de tinta em substrato flexível. 2014. 104 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Faculdade de Ciências, 2014.
- [2] Chinaglia, D. L. et al. Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino. *Revista Brasileira de Ensino de Física. Sociedade Brasileira de Física*, v. 30, n. 4, p. 4504.1-4504.9, 2008.
- [3] OKA, Mauricio Massazumi. *História da Eletricidade*. 2000
- [4] Meneghesso, Adeval Antônio. Noções Básicas sobre processo de anodização do alumínio e suas ligas - Parte 2. 2006. Italtel - Artigo Técnico.
- [5] Hickmott, T. W. Electrolyte effects on charge, polarization, and conduction in thin anodic Al₂O₃ films. I. Initial charge and temperature-dependent polarization. *Journal of Applied Physics* 102,)9(093706 (2007).
- [6] Lan, L., Xu, M., et al. Influence of source and drain contacts on the properties of the indium-zinc oxide thin-film transistors based on anodic aluminum oxide gate dielectrics. *Journal of Applied Physics* 110,)10((2011).
- [7] Hickmott, T. W. Interface states at the anodized Al₂O₃-metal interface. *Journal of Applied Physics* 89,)10(5502-5508 (2001).
- [8] Hickmott, T. W. Polarization and Fowler-Nordheim tunneling in anodized Al-Al₂O₃-Au diodes. *Journal of Applied Physics* 87,)11(7903-7912 (2000).
- [9] Hickmott, T. W. Temperature dependence of the dielectric response of anodized Al-Al₂O₃-metal capacitors. *Journal of Applied Physics* 93,)6(3461-3469 (2003).
- [10] Berndt, L. Anodization of Aluminum in Highly Viscous Phosphoric Acid. PART 2: Investigation of Anodic Oxide Formation and Dissolution Rates. *International Journal of Electrochemical Science* 9531-9550 (2018).doi:10.20964/2018.10.17
- [11] Szu-Wei Huang & Jenn-Gwo Hwu Electrical characterization and process control of cost-effective high-k aluminum oxide gate dielectrics prepared by anodization followed by furnace annealing. *IEEE Transactions on Electron Devices* 50,)7(1658-1664 (2003).
- [12] Lin, Y., Lin, Q., et al. A Highly Controllable Electrochemical Anodization Process to Fabricate Porous Anodic Aluminum Oxide Membranes. *Nanoscale Research Letters* 10,)1(495 (2015).
- [13] Gomes, T. C., Kumar, D., Fugikawa-Santos, L., Alves, N. & Kettle, J. Optimization of the Anodization Processing for Aluminum Oxide Gate Dielectrics in ZnO Thin Film Transistors by Multivariate Analysis. *ACS Combinatorial Science* aacomb.8b00195 (2019).doi:10.1021/acscombsci.8b00195
- [14] Lino, Y., Inoue, Y., et al. Organic Thin-Film Transistors on a Plastic Substrate with Anodically Oxidized High-Dielectric-Constant Insulators. *Japanese Journal of Applied Physics* 42,)Part 1, No. 1(299-304 (2003).