



**Universidade Federal de Campina Grande**

**Centro de Engenharia Elétrica e Informática**

Curso de Graduação em Engenharia Elétrica

THAIS LUANA VIDAL DE NEGREIROS DA SILVA

**REALIZAÇÃO DE CHAVES RF BASEADAS NA TECNOLOGIA  
MEMRISTOR**

Campina Grande, Paraíba  
Março de 2015

THAIS LUANA VIDAL DE NEGREIROS DA SILVA

REALIZAÇÃO DE CHAVES RF BASEADAS NA TECNOLOGIA  
MEMRISTOR

*Relatório de Estágio Integrado submetido à  
Unidade Acadêmica de Engenharia Elétrica da  
Universidade Federal de Campina Grande  
como parte dos requisitos necessários para a  
obtenção do grau de Bacharel em Ciências no  
Domínio da Engenharia Elétrica.*

Áreas de Concentração: microeletrônica e microondas

Orientador:

Professor Raimundo Carlos Silvério Freire, D. Sc.

Campina Grande, Paraíba  
Março de 2015

THAIS LUANA VIDAL DE NEGREIROS DA SILVA

# REALIZAÇÃO DE CHAVES RF BASEADAS NA TECNOLOGIA MEMRISTOR

*Relatório de Estágio Integrado submetido à Unidade  
Acadêmica de Engenharia Elétrica da Universidade  
Federal de Campina Grande como parte dos requisitos  
necessários para a obtenção do grau de Bacharel em  
Ciências no Domínio da Engenharia Elétrica.*

Áreas de Concentração: microeletrônica e microondas

Aprovado em 04/03/2015

**Professor Alexandre Jean René Serres**  
Universidade Federal de Campina Grande  
Avaliador

**Professor Raimundo Carlos Silvério Freire**  
Universidade Federal de Campina Grande  
Orientador, UFCG

## AGRADECIMENTOS

Foram muitas as pessoas que me aconselharam e incentivaram durante a realização deste trabalho. Sinto-me profundamente agradecida a todos esses.

Um agradecimento especial a Patrice Gonon, Christophe Vallee, Cedric Mannequin, Etienne Perret e Raimundo Freire pela qualidade da supervisão do trabalho realizado ao longo deste estágio. Suas orientações, paciência e explicações tem sido essenciais.

Agradeço também a toda a equipe do LTM e LCIS pelas boas-vindas em suas instalações e por me permitir trabalhar em um ambiente agradável. Em particular, quero agradecer Marielle Clot e Florance Galli para todos os procedimentos administrativos.

Agradeço também a minha família e amigos, especialmente Iara, Jane, Raylla, Netinho, Túlio, Cybelle, Arthur, Gianfranco, Matieu, Melek, Viviane, Marcus e Malone para bons momentos e pelo apoio nos momentos difíceis.

## RESUMO

Uma das limitações do RFID (*Radio Frequency IDentification*) sem chip é a impossibilidade de reconfigurar os dados. O objetivo deste estágio foi realizar dispositivos reconfiguráveis e de baixo custo que possam ser utilizados em aplicações de RF. Estes dispositivos são do tipo CBRAM (*Conductive Bridging Random-Access Memmory*), baseados na tecnologia memristor. Foram utilizados cobre e alumínio como elétrodos, e um dielétrico polimérico entre eles. Como substrato, utilizou-se o RO4003C. As tensões de Set e Reset obtidas foram de aproximadamente -0,5 V e 1 V, respectivamente, após o *forming*<sup>1</sup>. A relação entre as resistências de Set e Reset foi de 20 000. A largura de banda dos dispositivos foi de cerca de 2 GHz. Além disso, foram detectados problemas devidos à rugosidade do substrato, à difusão de cobre no polímero e à geometria dos dispositivos.

**Palavras-chave:** RFID, Chaves RF, Memristor, CBRAM.

---

<sup>1</sup>*Forming* é o comportamento diferenciado dos primeiros ciclos de Set e Reset, cujos níveis de tensão são mais elevados do que os verificados após alguns ciclos.

## ABSTRACT

One of the inconveniences of the RFID (Radio Frequency IDentification) chipless is the impossibility to reconfigure the data. The objective of this internship is to study low cost reconfigurable devices that can be used in RF applications. These devices are CBRAM (Conductive Bridging Random-Access Memory) based on the memristor technology. It was used copper and aluminum as electrodes and polymer as dielectric between them. The substrate used is the RO4003C. The Set and Reset voltages obtained are around -0,5 V to +1 V, respectively, after forming. The ratio between the Set and Reset resistances is 20 000. The bandwidth of the devices is about 2 GHz. In addition, problems were found with the roughness of the substrate, the diffusion of copper into the polymer and the geometry of the devices.

**Keywords:**RFID,RF Switch, Memristor, CBRAM.

# LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: (a) estado inicial não condutor (estado OFF). (b) Transição para a ON. (c) retorno ao estado OFF. ....	13
Figura 2: modelo elétrico da transição MIM (VENA, 2012).....	14
Figura 3: curva I (V) de uma estrutura CBRAM, tal como o mostrado na Figura 1 - Apresentação dos parâmetros. Em azul, o Set (ver Figura 1b), e vermelho, o Reset (Figura 1c).....	14
Figura 4: estrutura MIM do dispositivo CBRAM estudado utilizando silício como substrato.	17
Figura 5: estrutura MIM do dispositivo CBRAM estudado utilizando RO4003C como substrato. ....	17
Figura 6: dispositivo utilizando geometria circular.....	18
Figura 7: dispositivo utilizando geometria de linha em tecnologia microfita.....	18
Figura 8: etapas do método de deposição de resinas <i>spin coating</i> .....	20
Figura 9: câmara de evaporação a vácuo .....	21
Figura 10: cadinho de tungstênio utilizado para fazer a deposição metálica .....	22
Figura 11: máscara metálica apresentando furos de 2 mm de diâmetro, que será utilizada para realizar a deposição metálica nas amostras com geometria circular .....	23
Figura 12: estação de caracterização elétrica .....	24
Figura 13: rampa de tensão utilizada na caracterização elétrica .....	25
Figura 14: esquema dos parâmetros S em um quadripolo .....	25
Figura 15: esquema da bancada de caracterização RF .....	26
Figura 16: bancada de caracterização RF.....	26

Figura 17: estabelecimento do contato entre a amostra e as portas do VNA.....	26
Figura 18: (a) esquema da amostra testada. (B) Medida I (V) para as amostras com PMMA, AZ1512 e AZ5214. ....	28
Figura 19: (a) esquema da amostra testada. (B) Medida I (V) no “ponto” 6x10 (amostra 1 - RO4003C / Cu_laminé / PMMA_90nm / Al_évaporé). ....	29
Figura 20: (a) medida I (V) no pino 6x13. (b) medida I (V) no “ponto”8x8. ....	30
Figura 21: medição da rugosidade da profilômetro amostra.....	31
Figura 22: efeito da rugosidade. O polímero não se espalha uniformemente sobre os relevos, deixando áreas de cobre nu (curto-circuito com o alumínio).....	32
Figura 23: (a) esquema da amostra testada. (b) Medida I (V) no “ponto”1x10 (amostra 2 - Si / Cu_laminé / PMMA_90nm / Al_évaporé).....	33
Figura 24: (a) esquema da amostra testada. (b) Medida I (V) no “ponto”7x8 (amostra 3 - Si / Al_évaporé/PMMA_90nm/Cu_évaporé).....	34
Figura 25: (a) Estrutura MIM esperada. (b) e (c) Estruturas provavelmente obtidas após a deposição do cobre, graças à difusão deste na resina.....	35
Figura 26: (a) esquema da amostra testada. (b) Medida I (V) no “ponto”7x9 (amostra 4 - Si / Ag_évaporé/PMMA_90nm/Al_évaporé).....	36
Figura 27: (a) esquema da amostra testada. (b) Medida I (V) no “ponto”3x6 (amostra 5 - Si / Ni_évaporé/PMMA_90nm/Al_évaporé).....	36
Figura 28: estrutura do empilhamento MIM das amostras oxidadas. ....	37
Figura 29: medida I (V) no “ponto”6x8 (amostra 6–1 minuto de oxidação).....	38
Figura 30: medida I (V) no “ponto”6x8 (amostra 7–3 minutos de oxidação).....	38
Figura 31: medida I (V) no “ponto”6x8 (amostra 8–5 minutos de oxidação).....	39
Figura 32: medida I (V) no “ponto”6x8 (amostra 9–7 minutos de oxidação).....	39

Figura 33: medida I (V) no “ponto”4x10 (amostra 10–7 minutos de oxidação).....	40
Figura 34: medida I (V) no “ponto”1x10 (amostra 2 após 3 meses).....	41
Figura 35: módulo do parâmetro $S_{21}$ em função da frequência para os estados OFF (chave aberta/ <i>ouvert</i> ) e ON (chave fechada/ <i>fermé</i> ). .....	42
Figura 36: linha microfita utilizada para a análise frequencial das chaves .....	42
Figura 37: linha microfita utilizada para a análise frequencial com deposição manual de resina carregada por prata .....	44
Figura 38: análise frequencial do CBRAM com geometria de linha em tecnologia microfita para diferentes tensões positivas. ....	44
Figura 39: análise frequencial do CBRAM com geometria de linha em tecnologia microfita para diferentes tensões negativas. ....	44
Figura 40: linha utilizada para a análise frequencial com pontos pretos associados à eliminação de fumaça após aplicação de tensões superiores a 10 V.....	45

# SUMÁRIO

1	Introdução .....	11
1.1	Objetivos do estágio .....	11
1.2	Empresa .....	11
2	Estado da Arte .....	13
3	Procedimentos Experimentais .....	19
4	Resultados .....	27
4.1	Escolha da resina .....	27
4.2	Reprodutibilidade de chaves em substrato RO4003C .....	29
4.3	Verificação do comportamento CBRAM de chaves sobre substrato de silício.....	32
4.4	Análises frequenciais .....	41
5	Conclusões .....	46
6	Referências.....	48
	Anexo I: Etapas para a fabricação de empilhamento MIM com geometria circular sobre substrato RO4003C .....	51
	Anexo II: Etapas para a fabricação de empilhamento MIM com geometria de linha em tecnologia microfita sobre substrato RO4003C .....	52

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 OBJETIVOS DO ESTÁGIO

Uma das limitações da tecnologia de identificação por radiofrequência ou RFID (*Radio Frequency IDentification*) sem chip é a impossibilidade de reconfiguração de dados, ao contrário de uma tag RFID com chip, que contém uma área de memória acessível para leitura/gravação. O objetivo deste estágio foi realizar dispositivos reconfiguráveis que pudessem ser integrados às tags RFID sem chip para permitir a reconfiguração dos dados. De agora em diante, neste relatório, estes dispositivos serão chamados de “chave RF”.

Para alcançar este objetivo, foram utilizadas estruturas do tipo CBRAM (*Conductive Bridging Random-Access Memory*), caracterizadas por um empilhamento metal-isolante-metal (MIM). Um detalhe importante é quanto à adaptação destes dispositivos para funcionar em altas frequências (da ordem de GHz), devendo-se considerar, por exemplo, a sua geometria e o substrato utilizado.

Como o custo é uma das desvantagem do RFID frente ao código de barras, objetivou-se também realizar esses dispositivos com o menor custo possível. Para tanto, foram utilizados materiais poliméricos como dielétrico, tendo em vista o baixo custo da matéria-prima, bem como da técnica para sua deposição (*spin coating*).

As principais características desejadas para as chaves RF realizadas são elevada resposta em frequência (em torno de 5 GHz), relação entre os estados ON e OFF de  $10^3$  (mínimo), tensão de alimentação inferior a 15 V e baixa resistência no estado ON (da ordem de algumas unidades de ohms).

## 1.2 EMPRESA

Este estágio foi realizado em parceria com dois laboratórios franceses, a saber, *Laboratoire des Technologies de la Microélectronique* (LTM), localizado em Grenoble, e *Laboratoire de Conception et d'Intégration des Systèmes* (LCIS), situado em Valence. O primeiro deles é voltado à microeletrônica e o segundo, à radiofrequência.

O LTM foi criado em 1999 como uma unidade mista de pesquisa do *Centre National de la Recherche Scientifique* (CNRS), da *Université Joseph Fourier*(UJF) et do *Institut National Polytechnique de Grenoble* (INPG). Este laboratório está localizado dentro do *Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives* (CEA) e tem como parceiro *Laboratoire d'Electronique et de Technologies de l'Information* (LETI), com o qual realiza pesquisas no campo da nanoeletrônica. Possui não somente parcerias acadêmicas, mas também industriais, tais como *ST Microelectronics* e *Alliance*.

Os principais objetivos do LTM são desenvolver as tecnologias elementares relacionadas à miniaturização de dispositivos micro e nanoeletrônicos, e facilitar a introdução de novos materiais nas indústrias nanoeletrônicas. O laboratório também é ativo nos processos de qualificação e controle de processos no âmbito dos programas de desenvolvimento mútuo com a indústria, como *Applied Materials*, *Veeco* e *Adixen*. O LTM pode ser dividido em três grandes grupos de pesquisa, que são: gravura plasma, litografia avançada e nanomateriais & integração. Este estágio foi realizado nesta última equipe (Nanomateriais & Integração), tendo como orientadores Patrice Gonon, Christophe Vallée e Cedric Mannequin.

Já em relação ao LCIS, as atividades de pesquisa são voltadas principalmente para sistemas embarcados e em rede. Os temas são relacionados à especificação, modelagem, design, comunicação, validação e diagnóstico de sistemas. Nestes temas, o laboratório oferece métodos e modelos, além de desenvolver ferramentas que são frequentemente aplicados na indústria. Professores e pesquisadores do LCIS estão ligados à escola de engenharia ESISAR, vinculada ao grupo INPG.

O LCIS possui quatro grandes grupos de pesquisa, que são *Conception et Test de Systèmes Embarqués* (CTSYS), *Systèmes Complexes Coopérants* (COSY), *Modélisation, Analyse et Commande des Systèmes* (MACSY) e *Systèmes Optoélectroniques et Radiofréquences* (ORSYS). Este estágio esteve ligado às atividades deste último grupo (ORSYS), cujas pesquisas estão relacionadas às tecnologias de radiofrequência (RF), sem fio (Wireless) e ópticas para a comunicação, tratamento do sinal e medidas. Este estágio foi orientado por Etienne Perret, professor do INPG e integrante da equipe ORSYS.

## 2 ESTADO DA ARTE

Chaves ou *switches* RF são componentes de radiofrequência que permitem reconfigurar dispositivos. Diodos Pin (P. SUN, 2010), comutadores eletromecânicos e Micro Electro Mechanical Systems (MEMS) (S. LAHIRI, 2009) são exemplos de tecnologias utilizadas para a comutação de sinais de RF. Embora apresentem baixa perda de inserção e de isolamento, eles necessitam de níveis de energia muito maiores do que os utilizados em *tags* RFID sem chip, o que inviabiliza seus usos para esta aplicação. Uma das alternativas é a utilização de memórias resistivas, *resistive memory* ou memristor. A relativa simplicidade de realização quando comparadas a outros tipos de chaves RF é outra vantagem das memórias resistivas (VENA, 2012).

O objetivo principal deste estudo é a utilização de estruturas do tipo *Conductive Bridging RAM* (também chamados CBRAM) de baixo custo, reconfiguráveis, com base no princípio do memristor, para aplicações de radiofrequência. Dispositivos CBRAM são compostos por dois eletrodos, um inerte e outro ativo, entre uma camada de material dielétrico, formando um empilhamento metal-isolante-metal (MIM) (Figura 1). O eletrodo ativo é assim chamado por ser constituído por um metal cujos íons são capazes de difundir facilmente através do dielétrico quando um campo elétrico é imposto entre os dois elétrodos. Por sua vez, o eletrodo inerte não permite a difusão de seus íons metálicos no dielétrico quando sob aplicação de um campo elétrico (U. RUSSO, 2009).

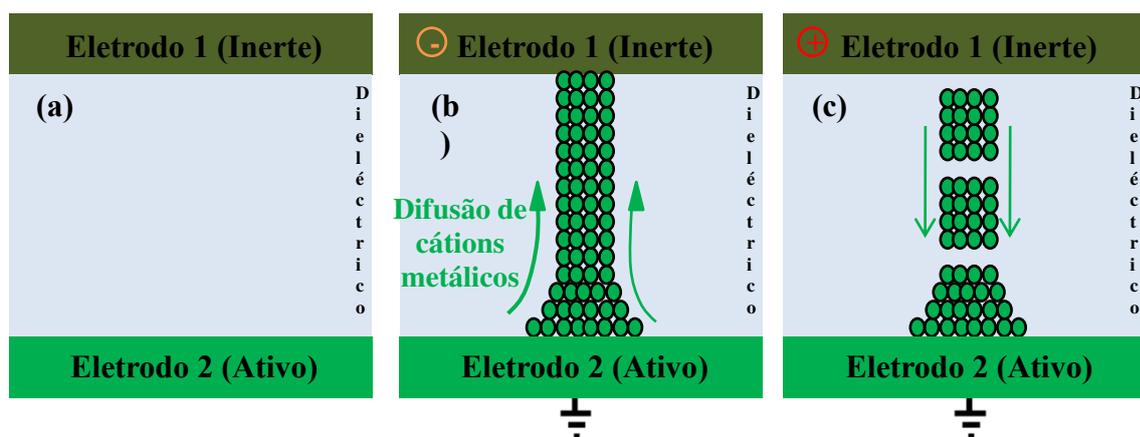


Figura 1: (a) estado inicial não condutor (estado OFF). (b) Transição para a ON. (c) retorno ao estado OFF.

Um esquema do circuito elétrico equivalente da estrutura mostrada na Figura 1 é apresentado por (VENA, 2012) como uma resistência variável em paralelo com um capacitor,

que só depende da geometria do eletrodo e a espessura e a natureza da camada dielétrica (Figura 2).

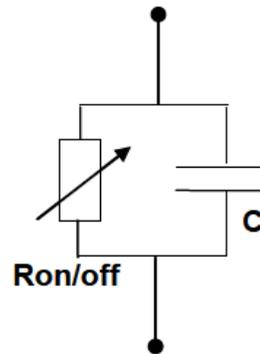


Figura 2: modelo elétrico da transição MIM (VENA, 2012)

Inicialmente, para baixas intensidades de campo elétrico, a estrutura CBRAM possui um estado de alta resistência (Figura 1a), também chamado de estado OFF (Figura 3). Para o campo elétrico correspondente à tensão  $V_{set}$ , aplicada entre os dois eletrodos, inicia-se o processo de difusão dos íons metálicos do eletrodo ativo através do dielétrico em direção ao eletrodo inerte (Figura 1b). Forma-se um ou mais filamentos condutores entre os dois eletrodos, o que caracteriza um estado de baixa resistência, também chamado de estado ON (Figura 3). Esta transição é chamada Set. Quando a tensão retorna a zero, a estrutura mantém-se no estado ON. Para evitar a danificação da estrutura CBRAM devido à elevada corrente que pode percorrê-la, é utilizado o parâmetro  $I_{máx}$ , ajustado no instrumento de medida de corrente (U. RUSSO, 2009).

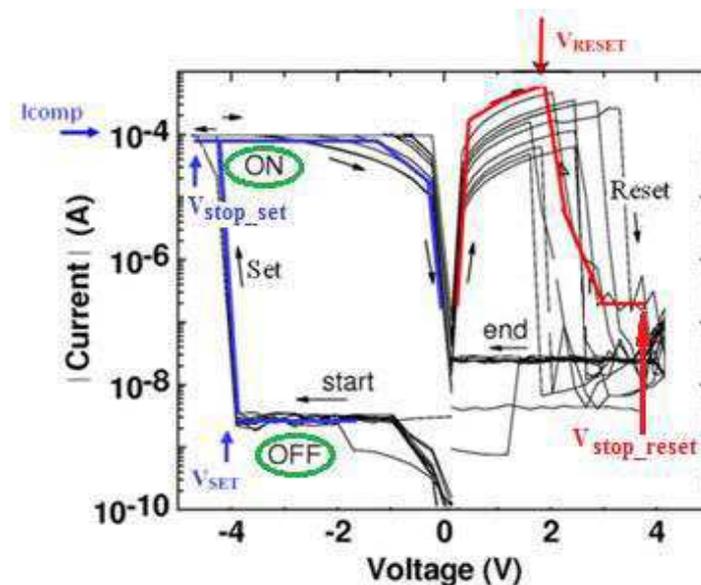


Figura 3: curva I (V) de uma estrutura CBRAM, tal como o mostrado na Figura 1 - Apresentação dos parâmetros. Em azul, o Set (ver Figura 1b), e vermelho, o Reset (Figura 1c).

Sob aplicação de uma tensão de polaridade oposta, ocorre o processo de retro difusão dos íons metálicos que constituem o filamento condutor na direção do eletrodo ativo. Mesmo

que os filamentos não desapareçam completamente, ocorre uma segmentação ao longo deles, o que caracteriza um estado de resistência elevada ou, como também é chamado, de estado OFF. Esta transição resistiva é chamada Reset (Figura 1c).

Como as transições de Set e Reset ocorrem devido a tensões de polaridades contrárias, estruturas CBRAM com este tipo de comportamento são chamadas de memórias bipolares.

É sabido que os materiais utilizados no empilhamento MIM influenciam no comportamento dos dispositivos CBRAM. As propriedades dos cátions metálicos que migram através do dielétrico (natureza química, tamanho), por exemplo, definem o fenômeno de Set e Reset (tensões das transições), nem como a resistência no estado ON ( $R_{ON}$ ) (P. HEREMANS, 2011).

No que concernem os materiais metálicos de estruturas CBRAM, cobre e alumínio são comumente utilizados como, respectivamente, eletrodo ativo e eletrodo inerte. A principal razão destas escolhas é relativa à estabilidade e reprodutibilidade dos dispositivos CBRAM que utilizam esses metais (BÖTTGER, 2007).

Além disso, a natureza do dielétrico assume um papel fundamental no estabelecimento dos filamentos condutores. Os materiais mais utilizados como dielétricos são calcogênios (J. A. NESSEL, 2008), polímeros (A. ZHEREBOV, 2008) (R. POTEMBER, 1979) (Z. LIU, 2006) e óxidos (A. ZHEREBOV, 2008) (A. VENA, 2012), (F. VERBAKEL, 2007) (T. KEVER, 2006) (X. H. LIU, 2010) (Y. BERNARD, 2010). Os estudos desenvolvidos durante este curso faz uso de polímeros, estes materiais já demonstraram comportamentos mudar (A. ZHEREBOV, 2008) e com a capacidade de depositar baixo custo (por exemplo: *spin coating*) (A. ZHEREBOV, 2008) (Z. LIU, 2006) (B. CHO, 2012) (CHEN, 2011).

A maioria dos dispositivos CBRAM apresentados até então são específicos para aplicações no domínio das memórias resistivas, funcionando, portanto, em frequências baixas. Apesar disto, estas estruturas podem ser também consideradas para aplicações de radiofrequência, como já mostrado por (VENA, 2012). Em seu trabalho, (VENA, 2012) desenvolveu uma estrutura CBRAM utilizando cobre e alumínio como materiais dos eletrodos, e  $\text{SiO}_2$  como dielétrico. Esta estrutura, entretanto, tem limitações significativas, tais como (1) a complexidade da deposição de dielétrico, o que gera custos adicionais e, assim, torna incompatível com as aplicações pretendidas, e (2) limitações na frequência.

Outro aspecto importante discutido por (VENA, 2012) é a influência da geometria dos dispositivos no comportamento em frequência. Demonstrou-se uma diferença de desempenho entre as estruturas que utilizam formas circulares e linhas. Com base nesses resultados, serão utilizados dispositivos circulares para verificar a mudança de estado de resistência.

Posteriormente, serão utilizadas linhas para verificar o desempenho do comportamento de frequência.

Apesar do princípio de funcionamento dos dispositivos CBRAM para aplicações radiofrequência ser idêntico para aplicações em memória, as características desejadas são diferentes. Para aplicações de memória, o interesse principal é o baixo consumo, o que é caracterizado por baixas tensões de Set e Reset.

Já para aplicações de RF, o foco principal é reduzir resistências e capacitâncias, uma vez que limitam a largura de banda do switch. Faz-se necessário, portanto, aumentar a espessura do dielétrico, que é mais restritiva do que para as memórias (VENA, 2012). O problema do aumento da espessura é a conseqüente elevação das tensões de Set e Reset, resultando no aumento do consumo do dispositivo. Como se pode notar, deve existir um compromisso entre a espessura dielétrico, a capacitância e as tensões de Set e Reset.

O interesse principal no uso de estruturas CBRAM em radiofrequência é a facilidade de implementação e, por conseguinte, baixo custo associado. Além disso, é possível usar o cobre como elétrodo. Este material já é amplamente utilizado em aplicações de RF, logo, as suas propriedades são bem conhecidas. Outra vantagem está relacionada ao material dielétrico escolhido. Tratam-se das resinas fotossensíveis. Estes são polímeros utilizados no processo de fotolitografia e podem facilmente ser depositados por *spin coating*, contribuindo para o baixo custo do dispositivo.

É possível verificar em (A. YAHIAOUI, 2013) que o fator de mérito para uma chave RF pode ser definido pela sua frequência de corte  $f_c$ :

$$f_c = \frac{1}{2\pi R_{ON}C}$$

Em que  $R_{ON}$  é a resistência do dispositivo para o estado ON e  $C$  é a capacitância entre os eletrodos. Esta última está diretamente relacionada à espessura da camada dielétrica:

$$C = \varepsilon \frac{S}{L}$$

Em que  $\varepsilon$  é a permissividade dielétrica,  $S$  é a superfície do elétrodo e  $L$  é a espessura dielétrico (Figura 1 e Figura 2).

Pelo exposto até então, cobre e alumínio são materiais condutores que apresentam boas propriedades para as aplicações CBRAM. Assim sendo, eles foram escolhidos para os eletrodos das estruturas MIM. A fim de atender às especificações quanto ao custo, foram utilizados materiais poliméricos como dielétrico. Uma das alternativas é o uso de resina

fotossensível, amplamente utilizada no processo de fabricação de dispositivos microeletrônicos.

O estudo das chaves realizadas durante este estágio está dividido em duas etapas: a primeira acerca do chaveamento de estruturas CBRAM utilizando polímero como dielétrico; a segunda, sobre o chaveamento a frequências elevadas.

Em geral, dispositivos microeletrônicos são realizados sobre substratos de silício, a exemplo de estruturas CBRAM. Na primeira etapa do estudo, os dispositivos foram realizados sobre o substrato de silício, como normalmente é feito (Figura 4). Já na segunda fase, os dispositivos utilizaram o RO4003C como substrato (Figura 5).

Esta escolha objetiva eliminar momentaneamente problemas relativos à rugosidade elevada da camada de cobre na superfície do RO4003C, que pode contribuir para problemas de reprodutibilidade das amostras. Quando se fala em reprodutibilidade, entende-se o quão idênticos são os resultados da caracterização elétrica para diferentes amostras.

O problema da rugosidade elevada do RO4003C pode ser resolvido com um processo de polimento. Entretanto, como inicialmente se deseja verificar apenas o comportamento de mudança de estado resistivo das chaves, é possível utilizar o silício momentaneamente e enquanto o problema da rugosidade é resolvido.

RO4003C é um substrato amplamente utilizado em aplicações de alta frequência. Ele é comercialmente vendido com uma ou duas camadas de cobre laminado, o que se apresenta como uma vantagem, pois se desejava utilizar uma das camadas como eletrodo ativo da chave.



Figura 4: estrutura MIM do dispositivo CBRAM estudado utilizando silício como substrato.



Figura 5: estrutura MIM do dispositivo CBRAM estudado utilizando RO4003C como substrato.

Sabe-se ainda que a geometria do dispositivo influencia a sua resposta frequencial. Assim sendo, testou-se, no primeiro momento, a geometria circular (Figura 6) para verificar o

comportamento de mudança de estado resistivo e, posteriormente, a geometria de linha em tecnologia microfita (Figura 7) para verificar o chaveamento em frequências elevadas. As etapas utilizadas para realizar as duas geometrias citadas estão no Anexo I.

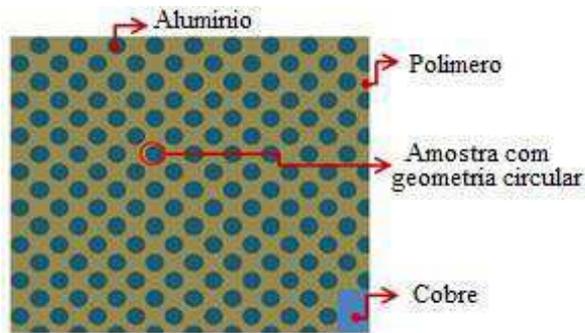


Figura 6: dispositivo utilizando geometria circular

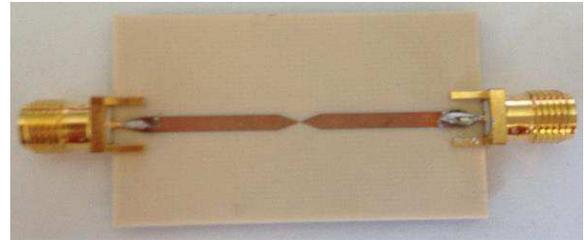


Figura 7: dispositivo utilizando geometria de linha em tecnologia microfita

## 3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Para a fabricação das chaves RF já mencionadas, foram necessárias uma camada polimérica e duas camadas metálicas (uma de cobre e outra de alumínio). Este item do relatório é iniciado com a explicação dos métodos de deposição utilizados para cada caso. Posteriormente, são explicitados os métodos para caracterização elétrica e frequencial do dispositivo. A primeira caracterização é útil para verificar o comportamento de mudança de estado resistivo, isto é, se o dispositivo funciona como chave. Já a segunda é utilizada para verificar o quão bom ele é para altas frequências.

### 3.1. DEPOSIÇÃO DA CAMADA POLIMÉRICA

Sabendo que o objetivo deste trabalho é a realização de uma chave RF de baixo custo, foram utilizadas resinas fotossensíveis como dielétrico. Estas possuem natureza polimérica e são facilmente encontradas em *salas limpas*<sup>2</sup>, por serem amplamente utilizadas no processo de fotolitografia.

Uma característica desejada na resina para esta aplicação é que ela não seja muito densa, a ponto de não permitir a difusão de íons metálicos para a formação de um filamento metálico. Além disso, deseja-se que a camada dielétrica seja suficientemente espessa para que seja possível comutar do estado fechado (baixa resistência) para o estado aberto (elevada resistência), mantendo sua natureza dielétrica.

No início deste trabalho não se sabia ao certo a espessura nem o tipo de resina da camada polimérica necessária para o funcionamento adequado da chave RF. Por isto, decidiu-se testar espessuras diferentes para verificar qual delas convergia para um melhor chaveamento do dispositivo. Sabe-se que a espessura da camada polimérica depende, dentre outros fatores, do tipo de polímero ([Electronic](#)) ([Materials, Datasheet AZ 5214 E Image Reversal Photoresist](#)) ([CHEM](#)). Assim sendo, para testar diferentes espessuras, foi necessário utilizar polímeros diferentes.

---

<sup>2</sup> Sala limpa é um ambiente controlado utilizado para testes ou fabricação de produtos nos quais a contaminação por partículas presentes no ar interfere no resultado.

Para a deposição do polímero, utilizou-se a *sala limpa* da *Plateforme Technologique Amont* (PTA), situada no *Commissariat à l’Energie Atomique et aux Energies Alternatives* (CEA), Grenoble, França. Neste local, estavam disponíveis algumas resinas fotossensíveis, como por exemplo: PMMA (poli-metil-metacrilato) da empresa MICROCHEM, epóxi novolac AZ1512HS e AZ5214E, ambas da empresa AZ Electronic Materials.

Uma das principais diferenças entre estas resinas é quanto à espessura da camada possível de ser feitas. Enquanto o PMMA permite camada pouco espessas, o contrário acontece para as resinas do tipo AZ:

- PMMA: espessura possível entre 90 nm e 2  $\mu\text{m}$
- AZ5214: espessura possível entre 1  $\mu\text{m}$  e 2  $\mu\text{m}$
- AZ1512: espessura possível entre 2  $\mu\text{m}$  e 4  $\mu\text{m}$

Na *sala limpa* utilizada, as resinas já estavam disponíveis dissolvidas em solventes específicos: anisol para o PMMA e solvente desconhecido para as demais. O método de deposição utilizado é conhecido como *spin coating* e foi idêntico para todas as resinas. A seguir, uma descrição resumida deste método (Figura 8).

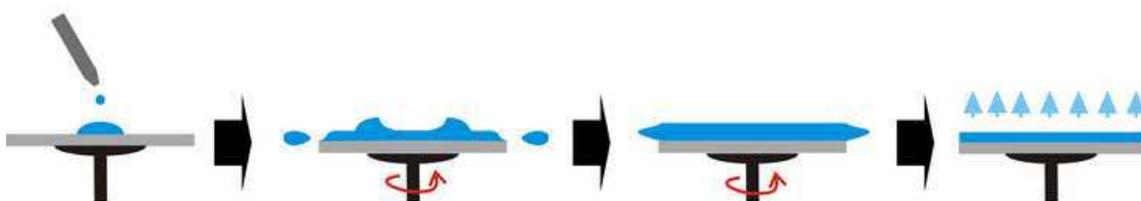


Figura 8: etapas do método de deposição de resinas *spin coating*

- Ajustam-se os parâmetros de rotação (tempo e velocidade, dependendo da espessura desejada) da máquina utilizada, conhecida como *spin*. Estes podem ser encontrados no *datasheet* das resinas.
- Coloca-se a amostra sobre a base rotacional da máquina, conhecida como *spinner*, com a face anterior (onde se deseja depositar a resina) voltada para cima. A face posterior é aspirada pelo vácuo do *spinner*, o que mantém a rotação da amostra na posição correta. Utiliza-se um ventilador de nitrogênio para remover possíveis partículas depositadas sobre o substrato antes de se iniciar a deposição do polímero. Algumas gotas da resina diluída são depositadas sobre a amostra. O *spin* é ligado e inicia-se a rotação do *spinner*.

- Após o término da rotação, desliga-se o vácuo e remove-se a amostra. Esta é colocada sobre uma placa quente durante o tempo e à temperatura especificados pelo fabricante da resina, a fim de evaporar o solvente e tornar mais denso o polímero (os valores padrão são 180 °C durante 5 minutos).

### 3.2. DEPOSIÇÃO METÁLICA

Para a deposição dos materiais metálicos, utilizou-se a técnica *Physical Vapor Deposition* (PVD), caracterizada pela evaporação de metal por efeito Joule. Esta técnica permite a obtenção de camadas finas de metais conformes (sem defeitos) e praticamente nenhuma porosidade. Na Figura 9, é possível observar a câmara de evaporação a vácuo utilizada para realizar a evaporação metálica.

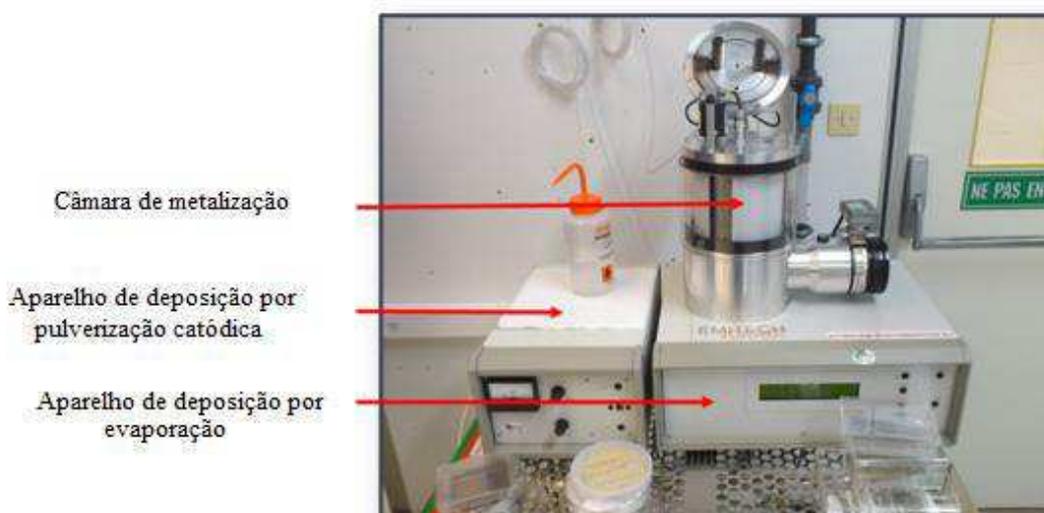


Figura 9: câmara de evaporação a vácuo

O equipamento utilizado para realizar a evaporação dos metais foi o Emitech K950X. Trata-se de uma câmara ligada a uma bomba de aspiração capaz de promover vácuo a  $10^{-3}$  mbar aproximadamente. Um filamento metálico é colocado no interior da bobina de um cadinho<sup>3</sup> de tungstênio (Figura 10). O cadinho é aquecido por uma corrente elevada (60 A por alguns segundos), o que, combinado com o vácuo no interior da câmara, faz com que ocorra a sublimação do metal.

<sup>3</sup>Cadinho ou crisol é um recipiente, normalmente com características refratárias, resistente a temperaturas elevadas, no qual são fundidos materiais a altas temperaturas.

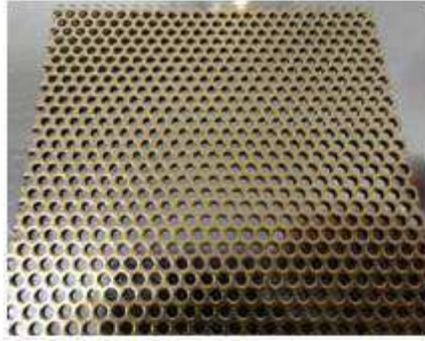


**Figura 10: cadinho de tungstênio utilizado para fazer a deposição metálica**

A amostra é posicionada no centro da câmara, a qual é fechada. Impõe-se o vácuo, elevada corrente passando pelo cadinho e a evaporação acontece. Para otimizar a confecção de amostras, utilizou-se um substrato de tamanho máximo de 5 cm por 5 cm, considerando a capacidade máxima da câmara de evaporação disponível. Além disso, pensou-se em utilizar algum tipo de máscara para delimitar as estruturas MIM e tornar possível a fabricação de várias idênticas provenientes da mesma deposição.

Para reduzir o processo natural e rápido de oxidação do cobre quando exposto ao ar livre, convencionou-se que a camada de cobre seria a primeira camada da estrutura MIM, sendo esta imediatamente seguida pela resina e, por fim, pelo alumínio. Além disso, a escolha do cobre como primeira camada foi estratégica, tendo em vista que o substrato RO4003C pode vir de fábrica com uma camada de cobre.

O passo seguinte foi depositar a resina e, por fim, o alumínio. Antes de depositar este último, utilizou-se uma máscara (Figura 11) para delimitar o espaço de um empilhamento MIM. Desta forma, foi possível realizar vários empilhamentos na mesma evaporação. Para o caso das estruturas com geometria circular, utilizou-se uma máscara metálica com várias perfurações (vazada em vários pontos) com 2 mm de diâmetro. Cada uma dessas representa uma estrutura MIM, isto é, uma chave. Neste relatório, cada estrutura MIM com geometria circular sobre um substrato contendo várias unidades MIM são referenciadas por “ponto”.



**Figura 11: máscara metálica apresentando furos de 2 mm de diâmetro, que será utilizada para realizar a deposição metálica nas amostras com geometria circular**

Com o objetivo de manter exposto o contato da camada de cobre, utilizou-se kapton como máscara em uma pequena área do cobre. Este se trata de um filme poliamídico bastante estável e denso para baixas e altas temperaturas (de  $-269\text{ °C}$  a  $400\text{ °C}$ ) (DuPont). Esta máscara permite a obtenção de dezenas “pontos” idênticos em cada substrato, a fim de testar as propriedades de mudança de estado resistivo. Depois de realizada a deposição dos outros materiais, basta retirar o pedaço de kapton e tem-se o contato de toda a camada de cobre disponível.

No que diz respeito às estruturas com geometria de linha em tecnologia microfita, realizou-se apenas uma amostra por vez. Isto porque cada amostra com esta geometria mede cerca de 5 cm por 2 cm, o que se torna um fator limitante devido ao tamanho da câmara de evaporação disponível. Para esta geometria, utilizou-se kapton como máscara para delimitar a geometria de linha microfita.

### 3.3. CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA: CURVAS I (V)

A fim de verificar o chaveamento das amostras, realiza-se a caracterização elétrica. Para isso, as amostras foram colocadas sobre uma placa e fixadas por meio de sucção. Usando um microscópio com lentes de aumento, duas pontas metálicas finas foram posicionadas cada qual sobre um eletrodo de um “ponto”. Uma das pontas é feita de ouro e a outra de tungstênio.

Tais pontas foram conectadas ao Keithley 2635A, que é um instrumento capaz de funcionar como fonte de tensão programável e pico amperímetro (Keithley). Este dispositivo pode aplicar tensões entre  $-15\text{ V}$  e  $+15\text{ V}$ . A ponta de tungstênio rígida é aterrada ao aparelho e foi posta em contato com o eletrodo inferior (cobre). A ponta de ouro foi colocada em contato com o eletrodo superior (alumínio). Desta forma, foi

possível impor uma tensão e medir a corrente (Figura 12). A unidade é controlada pelo *Script Builder Teste* (TSB), que controla e executa aquisições. Os dados são processados no software *Origin*.

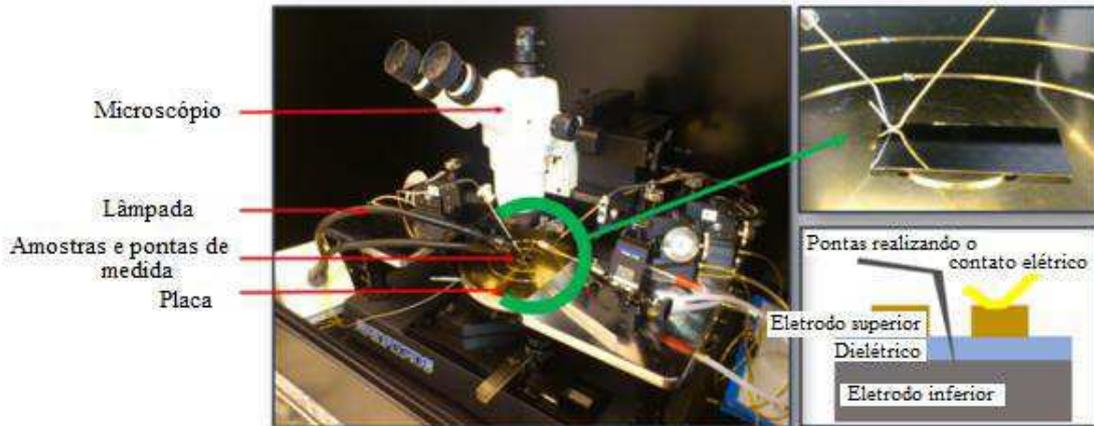


Figura 12: estação de caracterização elétrica

Utilizou-se o script 'CyclescompletsPN', já implementado por outro estagiário, em TSB para aplicar rampas de tensão (Figura 13) e medir o valor da corrente. Ele permite impor rampas cíclicas tensão, iniciando com tensões positivas, passando pelo zero, assumindo valores negativos e retornando para zero.

A primeira rampa (tensões positivas) corresponde à passagem da chave do estado de alta resistência (aberta) para o estado de baixa resistência (fechada), conhecido como Set. Já a segunda rampa (tensões negativas) corresponde à passagem da chave do estado de baixa resistência (fechada) para o retorno ao estado de alta resistência (aberto), conhecido como Reset.

Os principais parâmetros a serem definidos para a execução da função que gera as rampas de tensão e mede a corrente são  $V_{STOP-Set}$ ,  $V_{STOP-Reset}$  e  $I_{comp}$  (Figura 3). Eles dependem das características da amostra, a exemplo da espessura dielétrica, do material dos eletrodos, etc. O último parâmetro ( $I_{comp}$  ou  $I_{max}$ ) é importante para limitar o valor da corrente quando o dispositivo está em um estado de baixa resistência e, portanto, de (quase) curto-circuito.

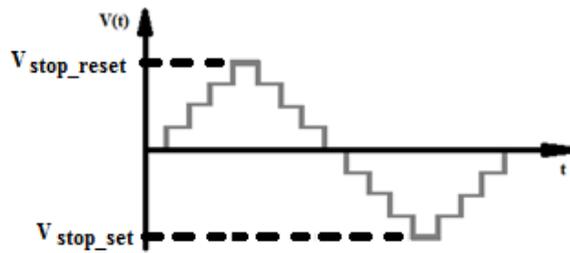


Figura 13: rampa de tensão utilizada na caracterização elétrica

É possível verificar em (BÖTTGER, 2007) que deve haver uma tensão positiva no cobre para os seus íons migrem para o eletrodo de alumínio (inerte). Neste caso, os cátions  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$  iniciam a difusão através do dielétrico. Os ciclos devem começar, portanto, pela aplicação de tensões positivas sobre cobre (para formar o filamento condutor). Na prática, como o eletrodo de cobre é ligado ao terra do aparelho e o ponto em que a tensão aplicada é imposta sobre o eletrodo superior (de alumínio), são aplicadas tensões negativas sobre o alumínio, o que equivale a aplicar de tensões positivas sobre o cobre.

### 3.4. CARACTERIZAÇÃO RF

A caracterização frequencial das amostras é feita utilizando um analisador de vetorial de rede ou *Vector Network Analyzer* (VNA) Agilent 8722D. O VNA é um dispositivo capaz de fornecer módulo e fase dos elementos da matriz  $S$ , que caracterizam a reflexão e transmissão de ondas em cada porta do quadripolo (Figura 14).

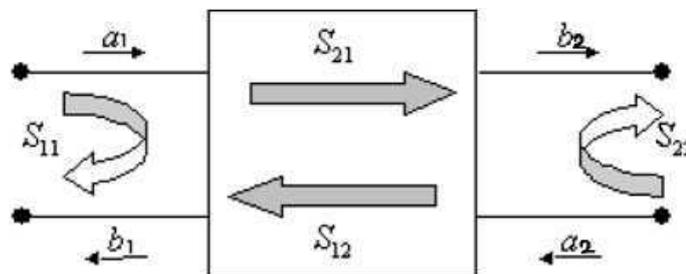


Figura 14: esquema dos parâmetros  $S$  em um quadripolo

Para verificar as propriedades de comutação de amostra, será observado o módulo do elemento  $S_{21}$  da matriz  $S$  do sistema, o que representa a saída do sinal de transmissão da porta 1 para a porta 2. Antes de realizar as medidas, fez-se necessária a

polarização do dispositivo. Por isso, adicionou-se uma fonte de tensão contínua diretamente nas portas de VNA, que estava em paralelo com a amostra. Além disso, utilizou-se um voltímetro e um amperímetro. O primeiro para medir o nível de tensão sobre a amostra e o segundo para medir o nível de corrente (Figura 15). É possível verificar na Figura 16 e na Figura 17 a bancada de caracterização RF.

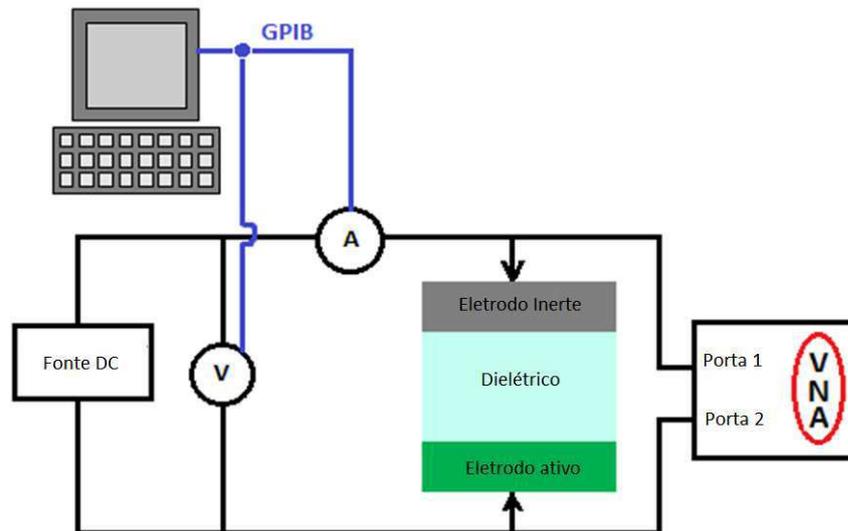


Figura 15: esquema da bancada de caracterização RF

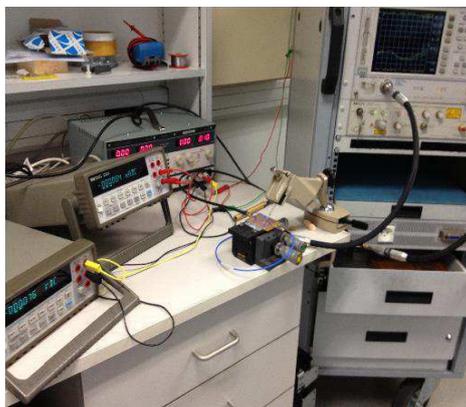


Figura 16: bancada de caracterização RF

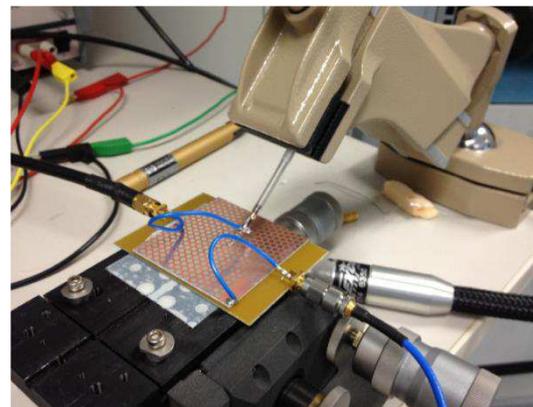


Figura 17: estabelecimento do contato entre a amostra e as portas do VNA

## 4 RESULTADOS

Nesta seção, são apresentados os resultados mais relevantes obtidos. Inicialmente, mostra-se como se deu a escolha da resina utilizada como dielétrico. Posteriormente, os resultados da caracterização elétrica das amostras com geometria circular realizadas sobre o substrato de silício. Por fim, é apresentada a caracterização frequencial das amostras realizadas sobre o substrato RO4003C com geometria de linha em tecnologia microfita.

### 4.1 ESCOLHA DA RESINA

No início deste estágio, os substratos de silício ainda não estavam disponíveis. Por isso, a etapa de escolha da resina foi realizada utilizando o RO4003C como substrato.

Foram testados três polímeros diferentes como dielétrico da estrutura MIM em estudo: PMMA, AZ1512HS e AZ5214E. Para cada um, optou-se por realizar depósitos com a menor espessura possível para cada um deles. Dessa forma, foi possível verificar a espessura mais adequada para as chaves em estudo, bem como o polímero com característica mais adequada para esta aplicação.

Para caracterização elétrica, foram ensaiadas diferentes amostras com geometria circular sobre o mesmo substrato a diferentes tensões de Set e Reset entre -15 V e +15 V. Notou-se mudança de estado resistivo apenas para as amostras com PMMA (Figura 18).

Segundo (A. VENA, 2012), para estruturas MIM CBRAM, a tensão necessária para que ocorra alteração no estado resistivo é proporcional à espessura do dielétrico. Como a faixa de tensão que pode ser fornecida pelo Keithley 2635A é limitada, é possível que os níveis de tensão aplicados nas amostras com dielétrico de AZ1512HS e AZ5214 não tenham sido suficientes para induzir Set e Reset. Nestas amostras, notou-se que a corrente permaneceu baixa em todo o intervalo de aplicação de tensão, o que indica que não houve mudança de estado resistivo. Assim sendo, para os ensaios

subsequêntes, utilizou-se o PMMA como dielétrico. Além disso, optou-se por camadas com espessura de 90 nm.

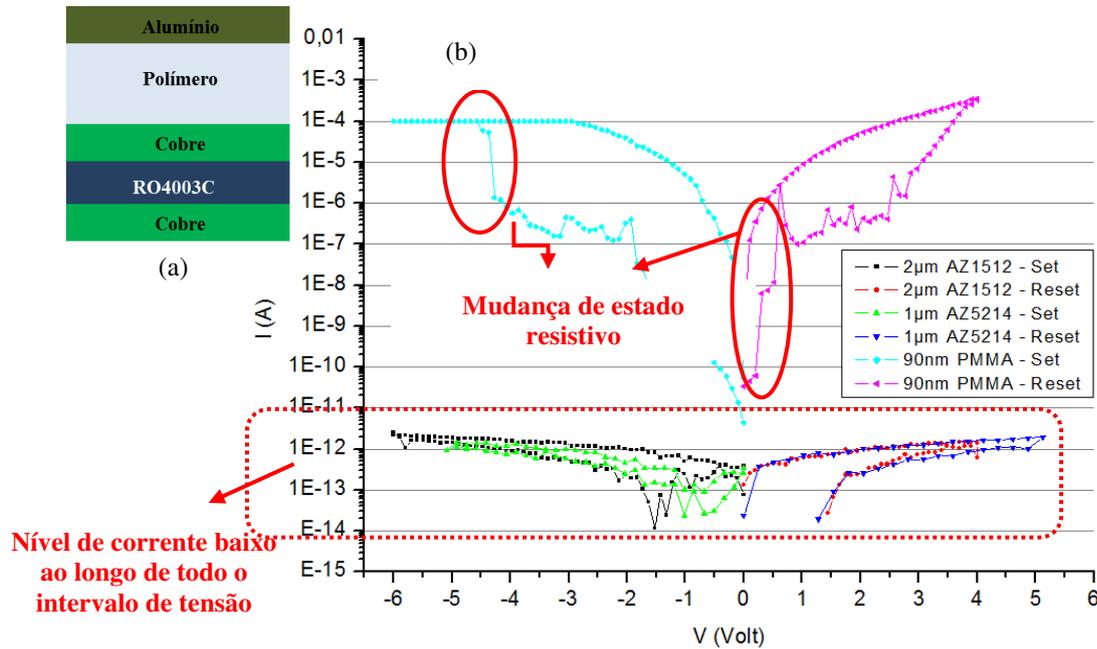


Figura 18: (a) esquema da amostra testada. (b) Medida I (V) para as amostras com PMMA, AZ1512 e AZ5214.

Os primeiros 10 ciclos para o “ponto”  $6 \times 10^4$  da primeira amostra (RO4003C / Cu\_laminé / PMMA\_90nm / Al\_évaporé) são mostrados na Figura 19.

Observe que se trata de um comportamento típico de um dispositivo CBRAM, conforme descrito na Figura 3. A partir deste resultado, conclui-se que é possível obter uma chave do tipo CBRAM utilizando RO4003C, cobre, PMMA e alumínio como, respectivamente, substrato, eletrodo ativo, dielétrico e eletrodo inerte.

É possível notar também a existência de um *forming* (Y. BERNARD, 2010), caracterizado por tensões de Set e Reset maiores nos primeiros ciclos do que para os demais. Após o *forming*, as tensões se estabilizam em torno de -0,5 V e +1 V para Reset e Set, respectivamente.

Outra informação importante para caracterizar a chave é a resistência nos estados ON (chave fechada) e OFF (chave aberta), que serão chamadas de, respectivamente,  $R_{ON}$  e  $R_{OFF}$ . No estado ON, o CBRAM opera de acordo com a lei de Ohm. Consequentemente,  $R_{ON}$  é obtido dividindo o valor da tensão pela corrente quando o dispositivo está no estado ON (mas não na corrente limite imposta pelo equipamento). Já no estado OFF, a lei de condução do CBRAM ainda não é conhecida.

<sup>4</sup>Como em um substrato existe cerca de uma centena de amostras, escolheu-se um código de identificação: A x B, onde A é a linha B é a coluna em que a amostra está situada.

Entretanto, no estado da arte, muitas vezes adota-se como estimativa da resistência no estado OFF  $R_{OFF} = \frac{v}{I_{OFF}(V=v)}$ . Escolhendo  $v = -1$  V, obtém-se que, para o “ponto” 6x10 da amostra testada (cujos resultados se encontram na Figura 19),  $R_{ON} = 50 \Omega$  e  $R_{OFF} = 10 \text{ M}\Omega$ .

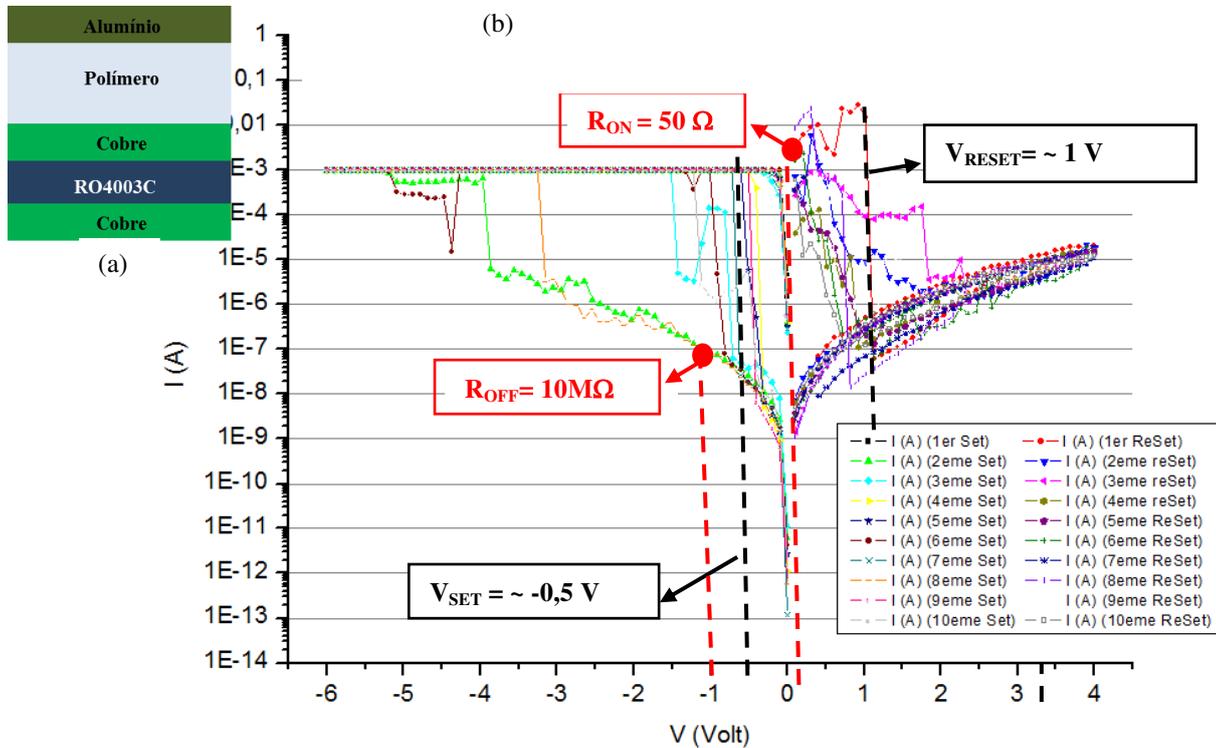


Figura 19: (a) esquema da amostra testada. (B) Medida I (V) no “ponto” 6x10 (amostra 1 - RO4003C / Cu\_laminé / PMMA\_90nm / Al\_évaporé).

## 4.2 REPRODUTIBILIDADE DE CHAVES EM SUBSTRATO RO4003C

Como se deseja implementar chaves para radiofrequência, estas serão realizadas sobre o substrato RO4003C, mais adequado para frequências elevadas. Assim sendo, é importante verificar a reprodutibilidade das chaves em estudo quando este tipo de substrato é utilizado. Para tal, foram testadas amostras diferentes sobre um mesmo substrato RO4003C. Os resultados dos cinco primeiros ciclos se Set e Reset para duas amostras se encontram na Figura 20. Considere também como resultado útil o mostrado na Figura 19.

Pela análise da Figura 19 e da Figura 20, nota-se que cada amostra apresenta ciclos de I(V) diferentes, apesar de terem sido fabricados sobre um mesmo substrato e mesmas condições. Notou-se ainda que, em algumas amostras, nunca havia mudança de estado, permanecendo a todo tempo em curto circuito. Este comportamento não era esperado, uma vez que foi depositada uma camada de 90 nm de resina sobre toda a superfície da amostra e esta possui característica isolante.

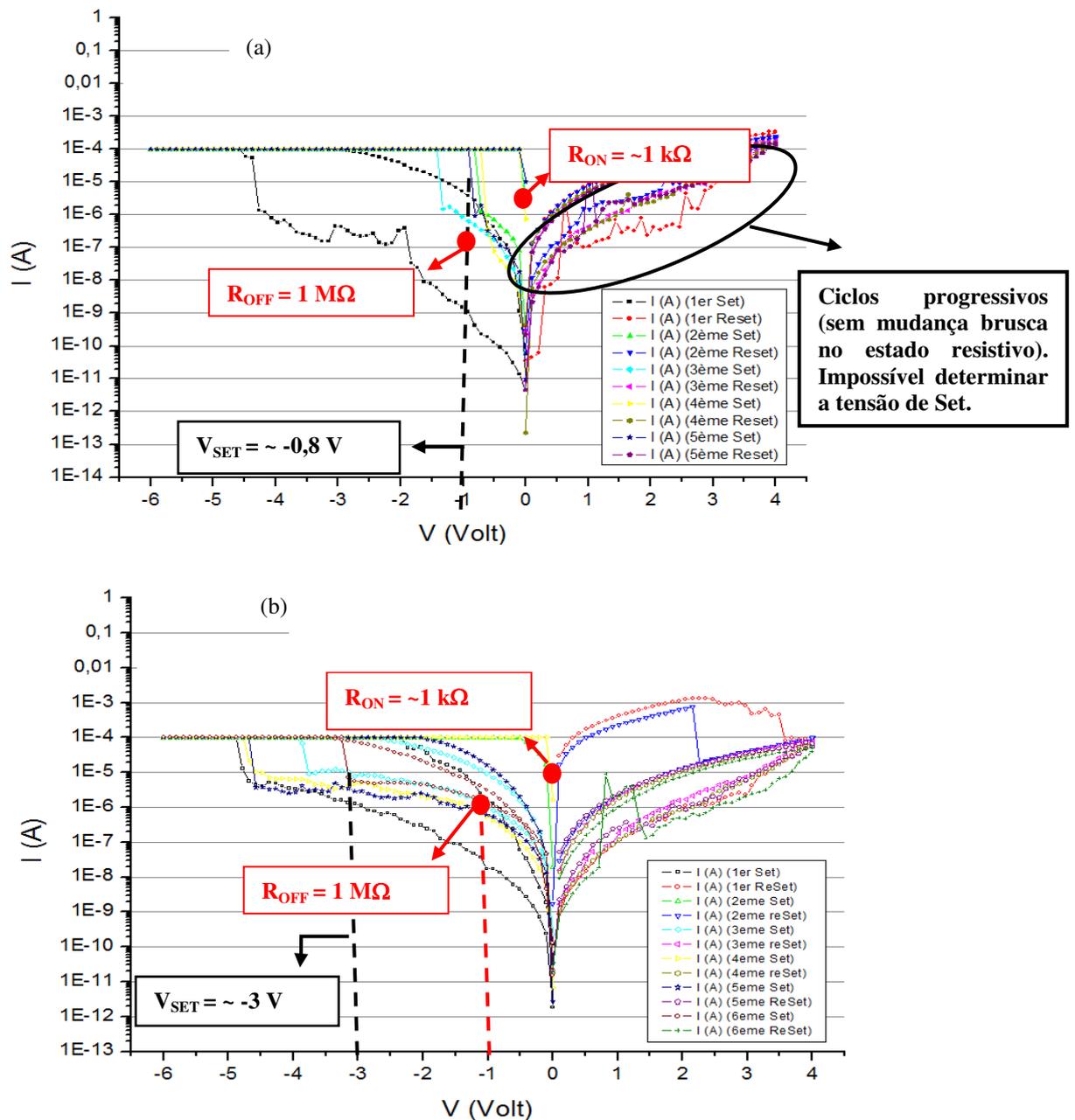


Figura 20: (a) medida I (V) no pino 6x13. (b) medida I (V) no “ponto”8x8.

Ao testar amostras aleatórias sobre um mesmo substrato, notou-se que a maioria das que se localizavam nas bordas do substrato estavam em curto-circuito, não apresentando comportamento de Set e Reset. Enquanto isso, a maioria das amostras

localizadas no centro do substrato apresentou os ciclos de Set e Reset. Uma explicação possível para este comportamento seria a ausência de dielétrico nas bordas do substrato.

Para esclarecer tal fato, realizou-se uma análise do substrato utilizando um perfilômetro, que é um equipamento utilizado para verificar a rugosidade sobre uma superfície. A técnica de perfilometria consiste em seguir a altitude de uma ponta que percorre a superfície de uma amostra, possibilitando a medição de possíveis desníveis existentes (Figura 21).

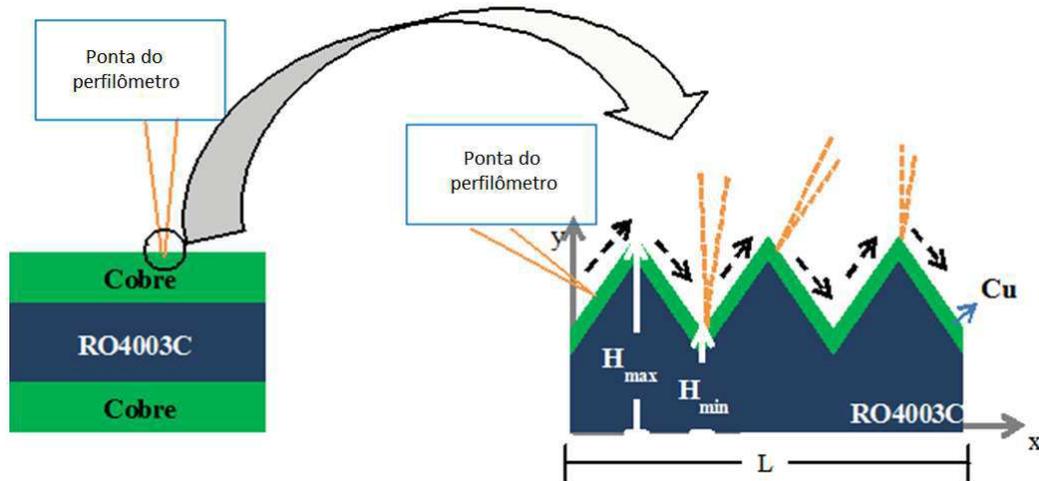


Figura 21: medição da rugosidade da perfilômetro amostra

A partir do perfilômetro é possível obter a diferença de altura  $\Delta H = H_{\max} - H_{\min}$  e ainda a rugosidade absoluta ( $R_a$ ), representada por  $R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |y(x)| dx$ . Como resultado, obteve-se  $\Delta H > 1 \mu\text{m}$  e  $R_a$  da ordem de 100 nm. Estes valores são muito elevados quando comparados à espessura de camada da resina depositada ( $\sim 90 \text{ nm}$ ).

Não é possível afirmar ao certo se a elevada rugosidade é devido ao substrato em si ou ao cobre laminado sobre ele. Para tal conclusão, seria necessário investigar o substrato RO4003C sem o eletrodo de cobre, o qual não estava disponível quando este trabalho era realizado.

Para as aplicações em que o RO4003C com camada(s) de cobre laminado é normalmente utilizado, não é essencial que ele (e sua(s) camada(s) de cobre) seja(m) tão polido(s) quanto o silício utilizado nos processos de fabricação em *sala limpa*. Para a deposição da resina, foi utilizada a técnica *spin coating*, na qual a resina diluída é depositada no centro da amostra e, ao ser rotacionada, esta é espalhada por toda a superfície. Caso a rugosidade da superfície onde se deseja depositar o polímero seja

elevada, a resina não se distribuirá uniformemente, o que explicaria porque algumas amostras estão em curto circuito (Figura 22).

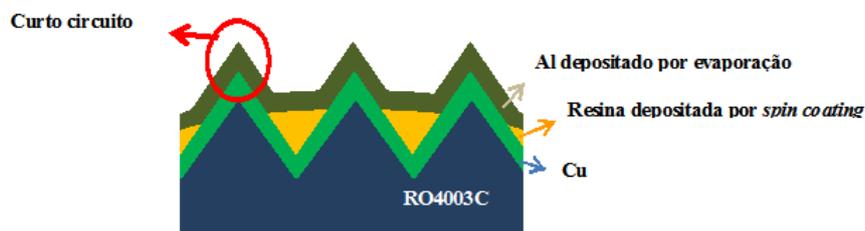


Figura 22: efeito da rugosidade. O polímero não se espalha uniformemente sobre os relevos, deixando áreas de cobre nu (curto-circuito com o alumínio).

Como a resina é aplicada no centro da superfície, é natural que no centro haja mais resina do que nas bordas. A sua distribuição não uniforme sobre a superfície pode ser explicada devido à elevada rugosidade.

Soluções possíveis para este problema seriam escolher um substrato menos rugoso ou optar por outra técnica de deposição, a exemplo da *dip coating*. Nesta técnica, a deposição de resina ocorre mergulhando a amostra dentro de um recipiente contendo a resina diluída. Como a bancada de *dip coating* não estava disponível na *sala limpa* da PTA, não foram testadas amostras com esta técnica de deposição de resina.

### 4.3 VERIFICAÇÃO DO COMPORTAMENTO CBRAM DE CHAVES SOBRE SUBSTRATO DE SILÍCIO

Como foi possível constatar no capítulo precedente, a utilização do RO4003C gera um problema de espalhamento do polímero e, como consequência, problemas de uniformidade entre as estruturas MIM testadas.

A fim de aprofundar o estudo da mudança de estado resistivo dos dispositivos CBRAM, decidiu-se mudar de substrato para outro que fosse menos rugoso. O silício foi escolhido porque sua rugosidade ( $R_a$ ) é muito pequena (menor que o nanometro). A pretensão seria verificar o comportamento de mudança de estado resistivo dos dispositivos CBRAM em estudo sobre substrato de silício.

A primeira amostra testada apresentou o mesmo empilhamento que as anteriormente mostradas: Cu/PMMA/Al. As diferenças entre elas foram: (1) o substrato utilizado (Si) e (2) o procedimento de deposição do cobre. O cobre utilizado nas amostras da Figura 18, Figura 19 e Figura 20 era laminado (substrato RO4003C). Além

disso, nas amostras com substrato de silício, o cobre foi depositado por evaporação (mesmo procedimento que o depósito de alumínio). A caracterização elétrica para os cinco primeiros ciclos do “ponto” 1x10 de uma amostra em substrato de silício e eletrodo de cobre obtido por evaporação é mostrada na Figura 23.

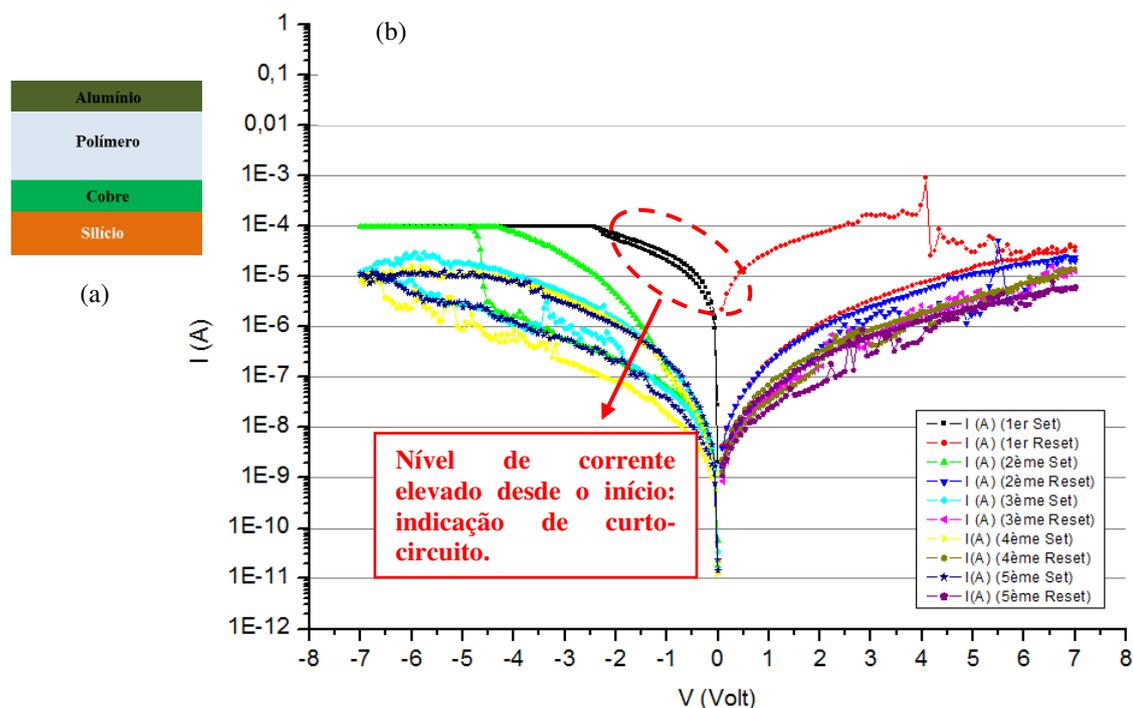


Figura 23: (a) esquema da amostra testada. (b) Medida I (V) no “ponto” 1x10 (amostra 2 - Si / Cu\_laminé / PMMA\_90nm / Al\_évaporé).

É possível ver na Figura 23 que o “ponto” 1x10 já se inicia em estado de baixa resistência, com correntes entre  $10^{-6}$  A e  $10^{-4}$  A (ver primeiro ciclo de Set). Verifica-se no estado da arte que os dispositivos CBRAM normalmente iniciam em estado de alta resistência. Eles apresentam, portanto, níveis de correntes bem menores do que os observados neste “ponto”. Além disso, observa-se na Figura 23 que a maior parte dos ciclos apresenta um estado de resistência intermediária, não havendo mudança brusca de estado resistivo, como normalmente acontece.

Repetindo a caracterização elétrica para outros “pontos” da mesma amostra, verificou-se que eles apresentaram comportamento semelhante ao do “ponto” 1x10. Níveis de corrente da ordem da corrente limite imposta pelo Keithley 2635A podem ser entendidos como curto-circuito. Este comportamento não é esperado, uma vez que existe uma camada dielétrica entre os dois eletrodos da estrutura MIM, não se justificando, a priori, o curto-circuito. Além disso, por se tratar da amostra realizada sobre o substrato de silício, exclui-se a rugosidade como justificativa.

Após a deposição da resina por *spin coating*, normalmente se realiza a evaporação do solvente que dilui a resina. Para tal, o fabricante do PMMA sugere submeter a amostra a uma temperatura de 180 °C durante 5 min após o depósito. Viu-se no estado da arte que este procedimento propicia a difusão do cobre (A. THRAN, 2002) (D. J. GODBEY, 1997) (MORRIS, 1994). Desta forma, imaginou-se que, no momento de aquecer a amostra, o cobre iniciou um processo de difusão através da resina, podendo ter atingido o eletrodo de alumínio, curto circuitando os dois eletrodos. Para testar esta hipótese, realizou-se uma amostra alterando a ordem dos depósitos metálicos (Si/Al/PMMA/Cu), pois assim o cobre não seria mais submetido a altas temperaturas. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 24.

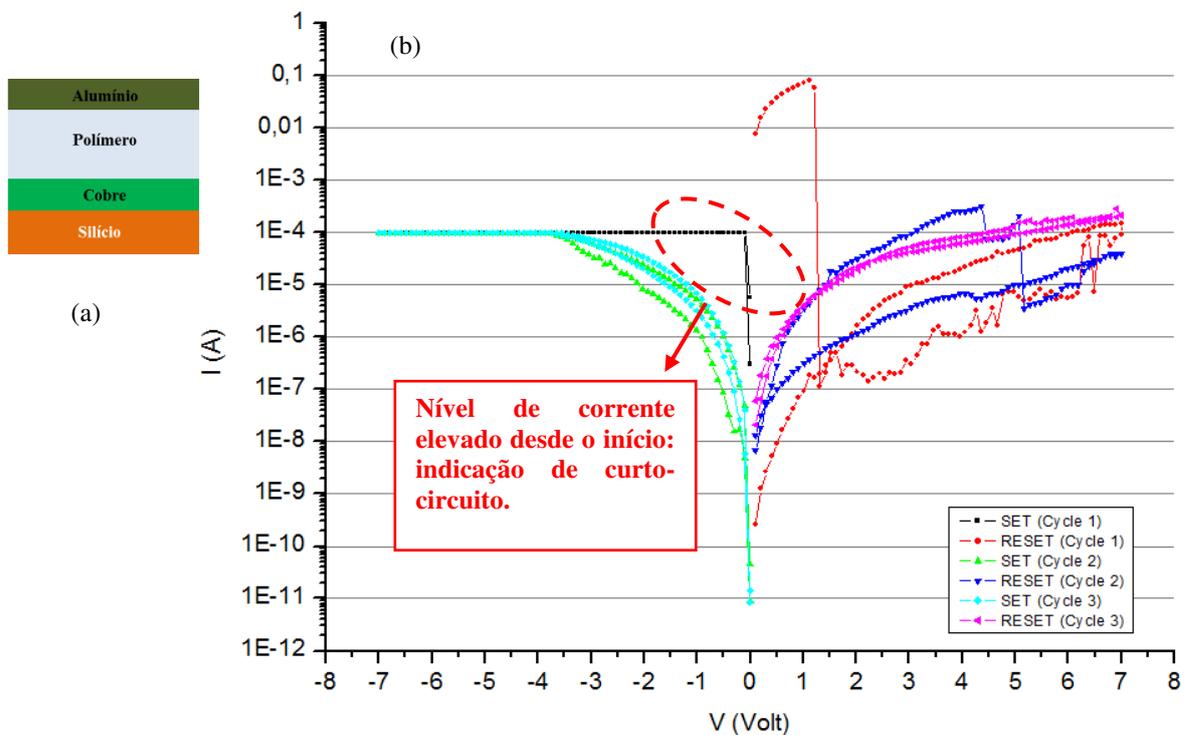


Figura 24: (a) esquema da amostra testada. (b) Medida  $I$  (V) no “ponto”7x8 (amostra 3 - Si / Al\_é vaporé/PMMA\_90nm/Cu\_é vaporé).

Viu-se que o comportamento desta amostra ainda não é satisfatório (alta condutividade no estado inicial). Mesmo após mudar a ordem de depósito (ausência de aquecimento intencional), o cobre parece sempre difundir no PMMA. O cobre é, de fato, conhecido por difundir facilmente no PMMA, mesmo a temperatura ambiente e sem campo elétrico (A. THRAN, 2002) (D. J. GODBEY, 1997) (MORRIS, 1994). É possível que a evaporação por efeito Joule funcione como uma fonte de calor, o que pode acelerar a difusão do cobre no dielétrico no momento do depósito metálico. Como conseqüência, a espessura efetiva de isolante pode diminuir até desaparecer (contato

entre os eletrodos superior e inferior) ou atingir uma espessura que permita um efeito de tunelamento para os elétrons injetados pelo catodo (Figura 25).

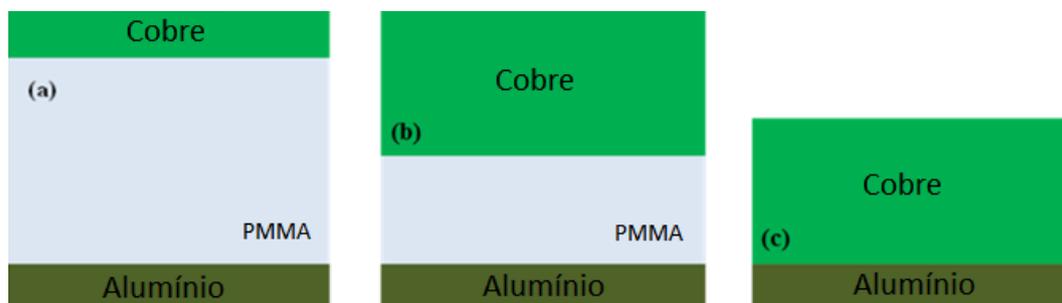


Figura 25: (a) Estrutura MIM esperada. (b) e (c) Estruturas provavelmente obtidas após a deposição do cobre, graças à difusão deste na resina.

No caso da amostra 1 (Figura 18 (a)Figura 19), feita sobre o RO4003C com camada de cobre laminado de fábrica, o método de depósito do cobre é diferente. Trata-se de metal laminado, cuja espessura é da ordem de micrometros. É possível que, para tipo de deposição, a difusão do cobre no dielétrico seja menos intensa, isto é, insuficiente a ponto de provocar curto-circuito entre os eletrodos.

Uma maneira de contornar o problema da difusão natural do cobre na resina seria utilizar outro metal como eletrodo ativo. Os materiais acessíveis na época em que este trabalho estava sendo realizado eram a prata (Ag) e o níquel (Ni). Duas novas amostras foram realizadas: Si/Ag/PMMA/Al e Si/Ni/PMMA/Al. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 26 e na Figura 27.

Nota-se na Figura 26 que a amostra que utiliza prata como eletrodo ativo não é estável de um ciclo I(V) para outro. Esta amostra já está no estado de forte condutividade desde o primeiro ciclo, além de apresentar valores de corrente muito elevados no momento do Reset. Mesmo que a amostra que utiliza níquel seja mais estável (Figura 27) que a que utiliza a prata, o seu comportamento é bastante gradual, isto é, não há mudança brusca do estado resistivo, como se espera de uma chave. Devido à insatisfação em relação ao comportamento apresentado por ambas as amostras, retomou-se o cobre como eletrodo ativo. Contudo, fez-se necessária a regulação do problema da difusão na resina.

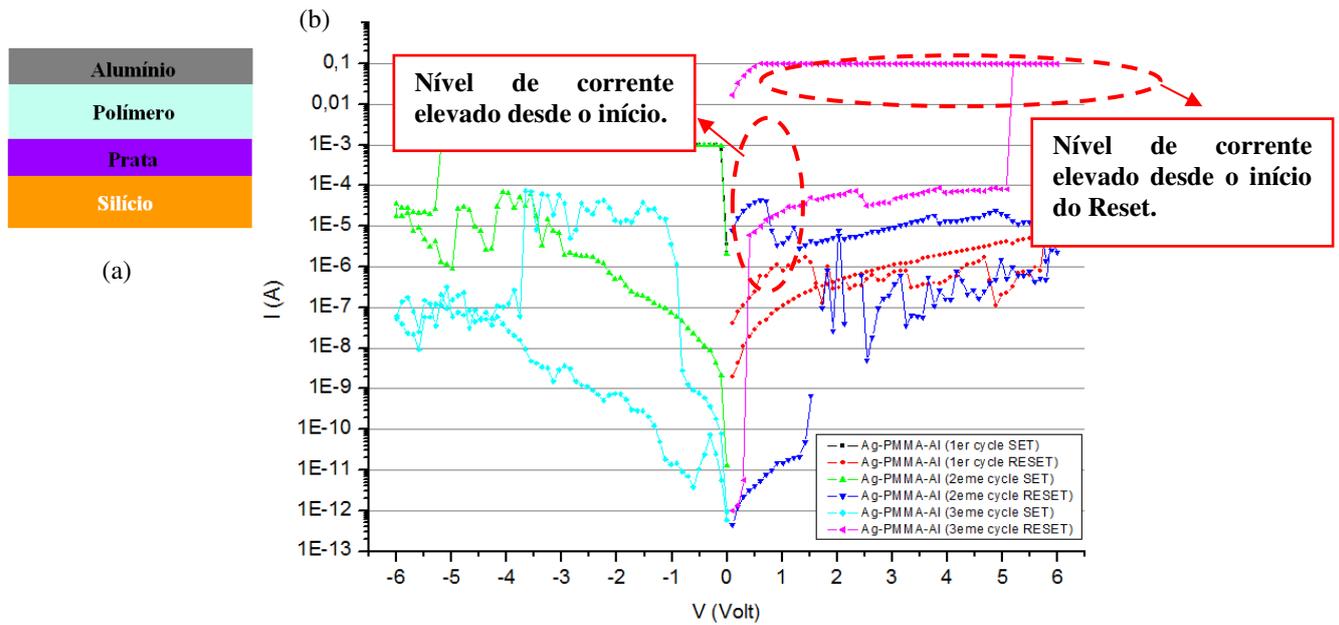


Figura 26: (a) esquema da amostra testada. (b) Medida I (V) no “ponto”7x9 (amostra 4 - Si / Ag\_évaporé/PMMA\_90nm/Al\_évaporé).

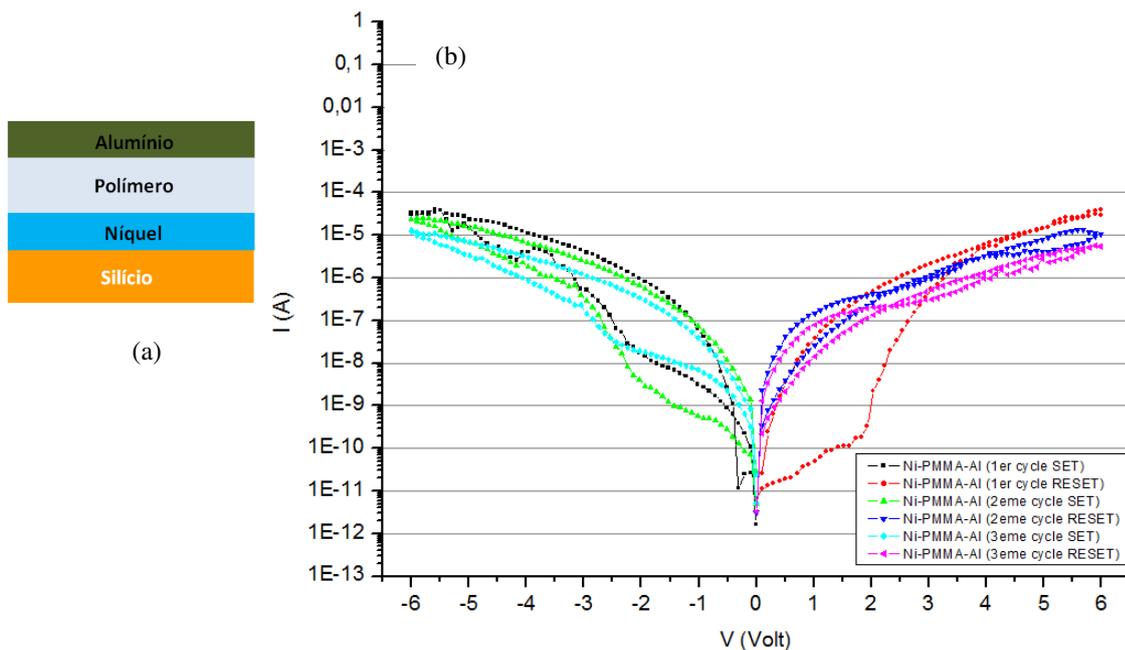


Figura 27: (a) esquema da amostra testada. (b) Medida I (V) no “ponto”3x6 (amostra 5 - Si / Ni\_évaporé/PMMA\_90nm/Al\_évaporé).

Uma solução possível seria utilizar as características da resina para torná-la mais densa, reduzindo, portanto, a difusão do metal. Uma das maneiras de fazê-lo seria aquecendo a resina a uma temperatura superior ou por mais tempo. O problema é que não se domina este procedimento: não se sabe o valor de temperatura nem a duração do aquecimento a ser utilizado. Sem estas informações, não se pode assegurar que este se tornou mais denso, nem mesmo se ele foi danificado.

Mudar de resina seria outra solução possível, utilizando uma que fosse naturalmente mais densa. Esta solução levaria a um estudo das propriedades de memória de outros polímeros, o que não é o objetivo deste estágio.

Outra solução seria colocar uma camada dielétrica suplementar para servir como barreira entre o cobre e o polímero, limitando a difusão. Esta camada deve ser suficientemente eficaz para reduzir a difusão do cobre no polímero nas diferentes etapas de depósito, mas sem bloquear a difusão de íons de cobre quando uma tensão for aplicada, a fim de assegurar o Set. Existem materiais utilizados como camada barreira para a difusão do cobre, como o cromo (A. THIRAN, 2002). Para esta aplicação, o custo introduzido por estas camadas barreira seria muito elevado. Conhecendo a facilidade do cobre em se oxidar, pensou-se em utilizar seu óxido natural como camada barreira, o que seria um procedimento baixo custo e simples de colocar em prática.

Depositou-se uma camada de cobre por evaporação em um substrato de silício. Em seguida, a amostra foi aquecida a 180°C durante alguns minutos ao ar livre. A cor da amostra passou de laranja vivo para cinza escuro, indicando sucesso na operação de oxidação. Em seguida, depositou-se PMMA, e finalmente o alumínio (Figura 28).



Figura 28: estrutura do empilhamento MIM das amostras oxidadas.

Para tentar encontrar o tempo de oxidação mais adequado, foram realizadas amostras diversas com diferentes tempos de oxidação para o cobre: 1 min, 3 min, 5 min e 7 min. Os resultados são apresentados na Figura 29, Figura 30, Figura 31 e Figura 32.

Percebeu-se que a mudança de estado foi mais marcante para a amostra cujo eletrodo inferior (cobre) foi oxidado durante 5 min e 7 min. Assim, notou-se que era possível criar uma camada capaz de funcionar como barreira para a difusão do cobre no polímero oxidando o cobre (depositado por evaporação) durante tempos superiores a 5 min (antes de 5 min, o óxido criado provavelmente é menos estável). Seria necessário fazer um estudo mais detalhado sobre a influência dos tempos de oxidação entre 5 e 7 min (ou até mesmo mais) para concluir qual deles permite ter comportamento melhor.

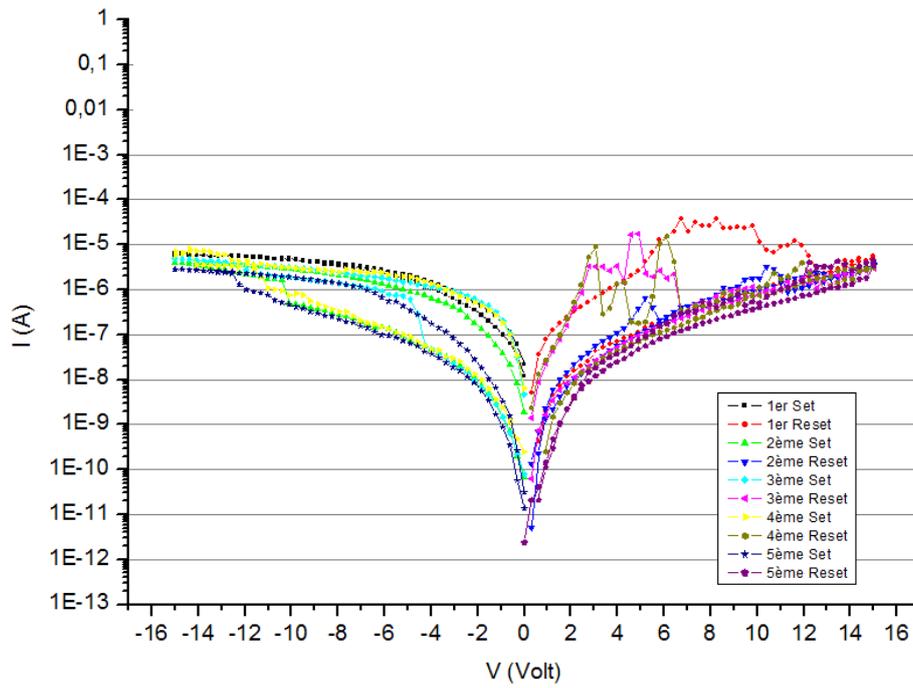


Figura 29: medida I (V) no “ponto”6x8 (amostra 6-1 minuto de oxidação)

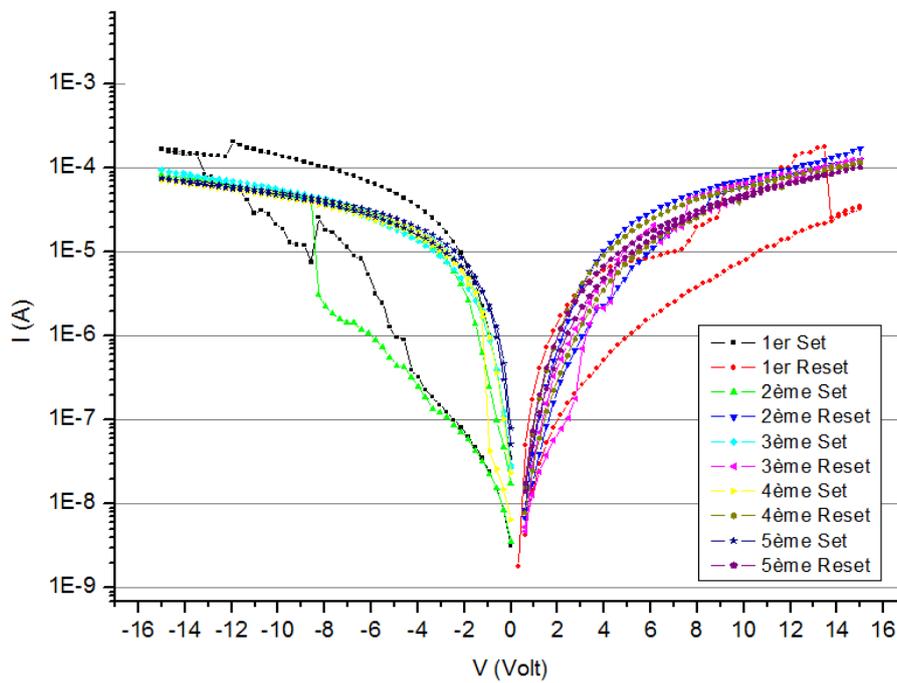


Figura 30: medida I (V) no “ponto”6x8 (amostra 7-3 minutos de oxidação)

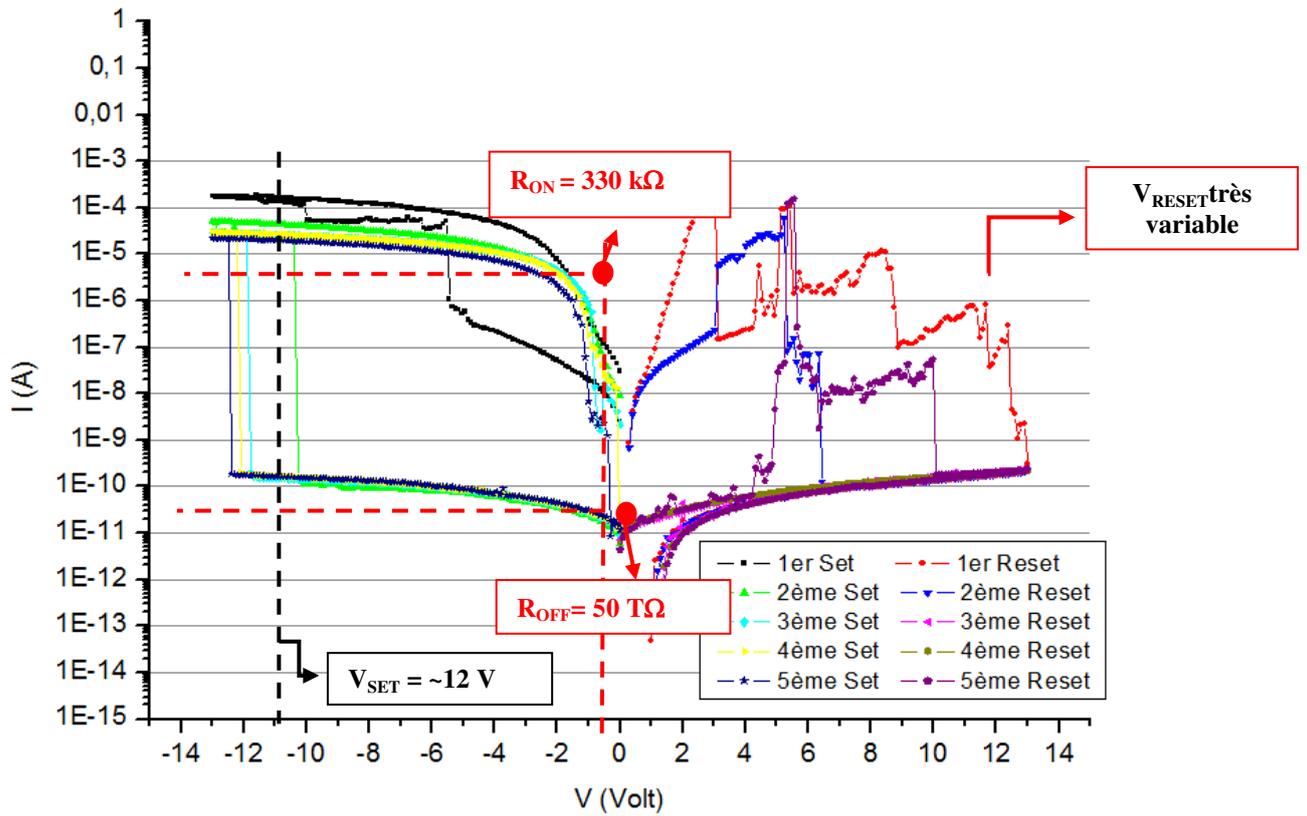


Figura 31: medida I (V) no “ponto”6x8 (amostra 8–5 minutos de oxidação)

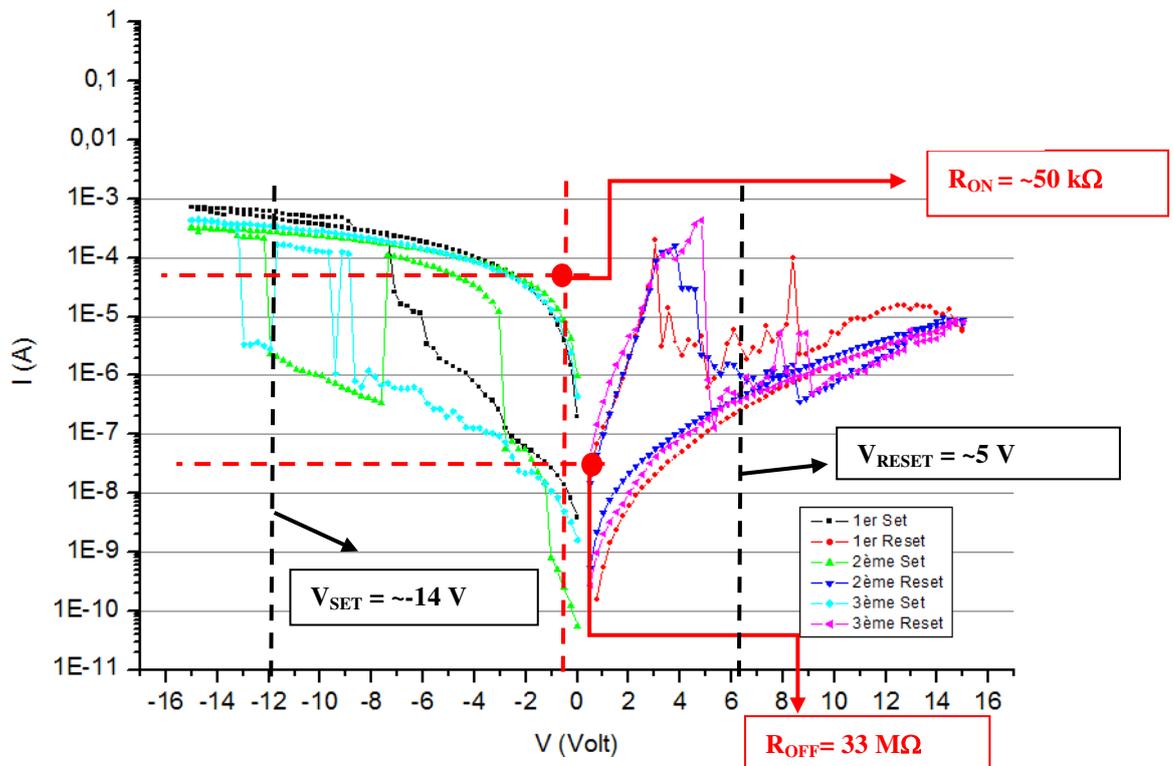


Figura 32: medida I (V) no “ponto”6x8 (amostra 9–7 minutos de oxidação)

Para assegurar que a mudança de estado resistivo se baseia na difusão do cobre no polímero (e não na ruptura dielétrica da camada de óxido de cobre), realizou-se uma amostra sem PMMA (Si/Cu/CuO<sub>x</sub>/Al). Os resultados são apresentados na Figura 33. É possível ver que não há um efeito de comutação de resistência da amostra sem o polímero. Isto confirma que a mudança de estado se produz no polímero, e não no óxido de cobre.

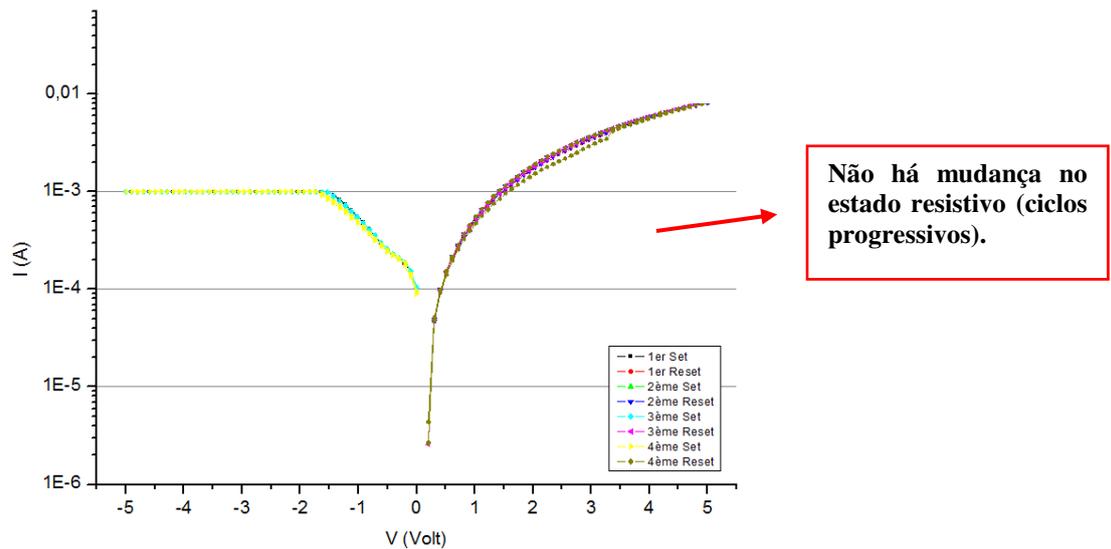


Figura 33: medida I (V) no “ponto” $4 \times 10$  (amostra 10–7 minutos de oxidação)

Três meses após a realização dos primeiros ensaios nas amostras utilizando cobre como substrato, testou-se novamente a amostra 2 (Si/Cu/PMMA/Al). Os resultados obtidos foram diferentes daqueles obtidos no momento dos primeiros testes (Figura 34).

Nota-se que o comportamento é mais próximo do que o esperado (ciclos menos progressivos, mudança brusca no estado resistivo ao longo dos ciclos de Set e Reset) e melhor que aquele observado para uma amostra não envelhecida. Esta melhora pode estar ligada à oxidação do cobre (no eletrodo inferior) ao longo do tempo. O envelhecimento das amostras é um fenômeno que merece ser estudado com mais detalhes no futuro, uma vez que a estabilidade das estruturas é primordial para as aplicações.

Percebe-se na Figura 34 que, após o *forming*, a tensão de Set fica em torno de -2,8 V e a tensão de Reset próxima de 1,5 V. Outra informação notável é o nível de resistência obtido: a -1 V, por exemplo, encontra-se  $R_{ON} = 10 \Omega$  e  $R_{OFF} = 1 \text{ G}\Omega$ .

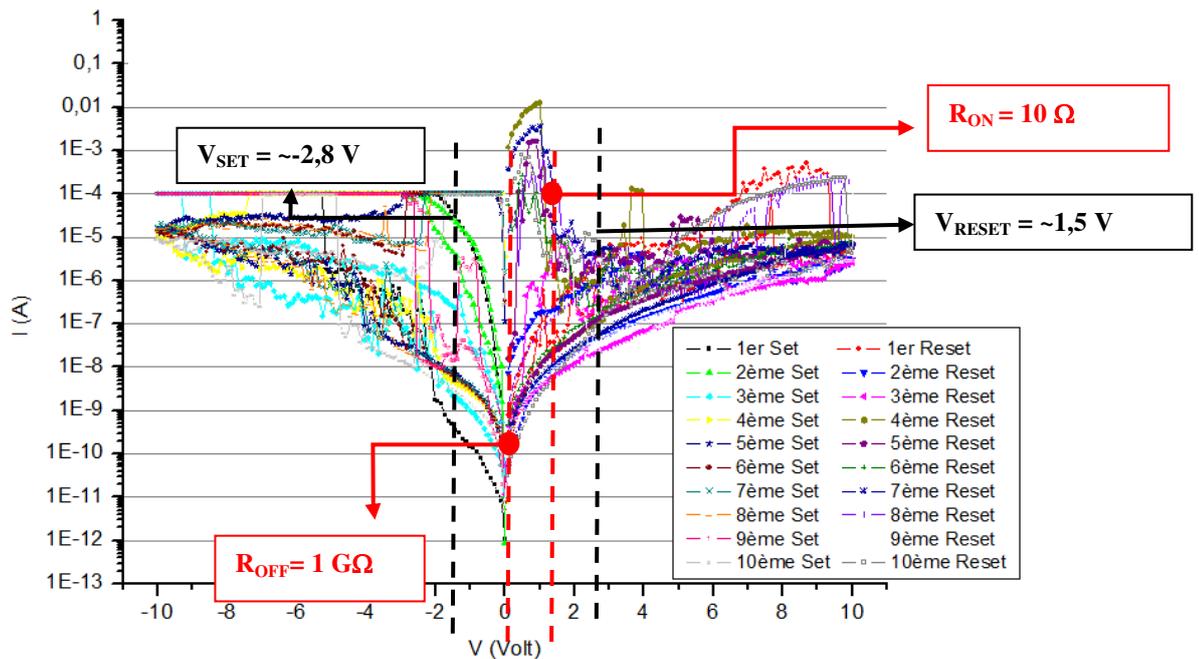


Figura 34: medida I (V) no “ponto”1x10 (amostra 2 após 3 meses)

A resistência no estado ON é ainda maior que aquela obtida a partir dos testes anteriores, o que é um problema para as radiofrequências. Se a diferença de comportamento é realmente uma consequência da oxidação do cobre, é possível dizer que para reduzir a resistência no estado ON, é necessário utilizar dielétricos menos densos que o PMMA e ter uma camada barreira mais fina, mas mantendo a capacidade de mudar de estado resistivo. Este compromisso pode ser obtido variando mais refinadamente o tempo de oxidação, por exemplo.

#### 4.4 ANÁLISES FREQUENCIAIS

Demonstrou-se a possibilidade de realizar os dispositivos CBRAM utilizando PMMA como dielétrico e cobre e alumínio como eletrodos, apesar da existência de problemas de reprodutibilidade e estabilidade. Nesta seção, o objetivo é verificar o comportamento frequencial das chaves realizadas.

Foi realizada a caracterização em frequência de um dos “pontos” da primeira amostra (Figura 19), segundo descrito anteriormente. Os resultados podem ser observados na Figura 35.

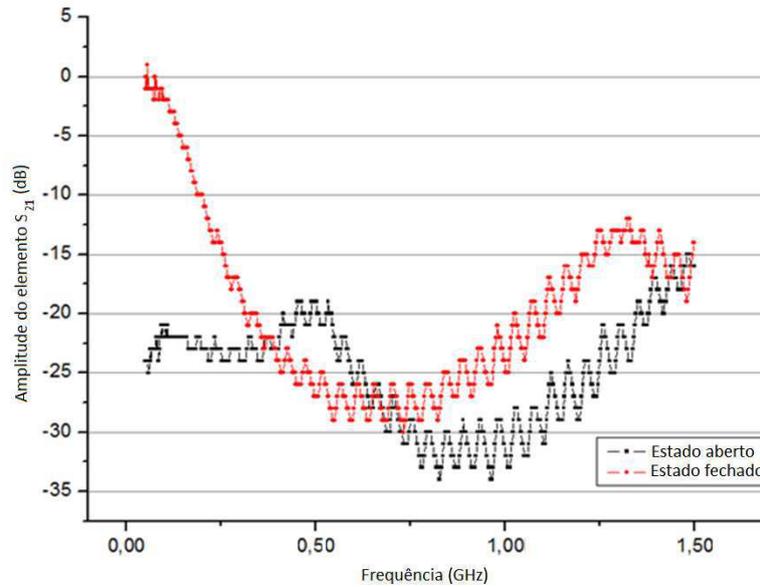


Figura 35: módulo do parâmetro  $S_{21}$  em função da frequência para os estados OFF (chave aberta/*ouvert*) e ON (chave fechada/*fermé*).

É possível observar que, para frequências inferiores a 250 MHz, o dispositivo tem realmente dois estados diferentes, traduzindo o comportamento de uma chave RF. Como o interesse é realizar uma chave que funcione para frequências maiores (RF), é necessário identificar o parâmetro a ser alterado para que ela atinja frequências maiores. (A. VENA, 2012) mostrou que a geometria de dispositivos CBRAM influencia o comportamento frequencial.

(A. VENA, 2012) demonstrou que a geometria circular não está adaptada para o funcionamento em frequências elevadas. Ele propõe a realização do empilhamento MIM sobre uma linha microfita adaptada para RF. Dessa forma, espera-se melhor resposta em frequência. Neste trabalho, será utilizada uma linha com dimensões semelhantes às propostas por (A. VENA, 2012) (Figura 36).

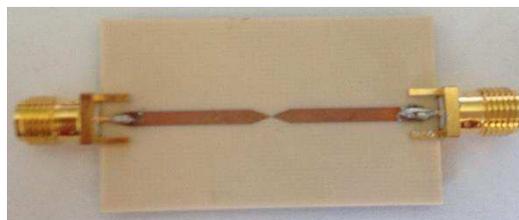


Figura 36: linha microfita utilizada para a análise frequencial das chaves

Foram realizadas várias linhas como a mostrada na Figura 36. Posteriormente, foram depositadas as camadas do empilhamento MIM utilizando esta geometria<sup>5</sup>, como já descrito. Contudo, apenas uma delas não estava em curto circuito. Este problema era

<sup>5</sup>Para mais detalhes sobre a realização do empilhamento MIM em geometria de linhas, verificar Anexo II.

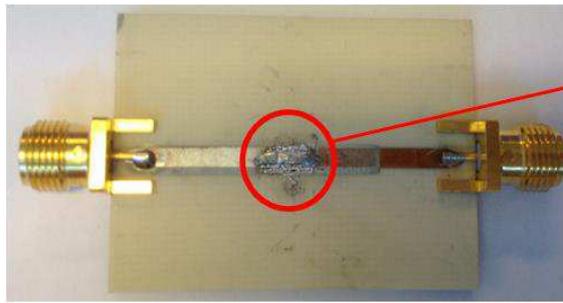
esperado, tendo em vista as constatações realizadas anteriormente no que concerne os “pontos” da amostra 1 (RO4003C/Cu\_laminé/PMMA/Al\_evap). Nesta amostra, verificou-se que, devido ao espalhamento não uniforme do polímero sobre a amostra (em razão da rugosidade do substrato RO4003C) e/ou à difusão não controlada do cobre, muitos “pontos” estavam em curto-circuito. Desta forma, é possível que a falha constatada para a geometria de linha em tecnologia microfita seja idêntica a da geometria circular da amostra 1.

Caracterizou-se em frequência a linha não curto-circuitada. A análise dos resultados obtidos permitiu verificar que não havia transmissão de sinal, como se a chave estivesse sempre aberta (OFF) desde as frequências baixas (alguns Hz) até 10 GHz. Ensaando a linha apenas com cobre (Figura 36) (sem as demais camadas que formariam o empilhamento MIM), obteve-se um comportamento semelhante. Em outras palavras, a estrutura mostrada na Figura 36 não apresentou transmissão de sinal, independente da frequência. É como se o empilhamento MIM não causasse impacto algum à linha.

Supõe-se que a espessura pequena da camada de alumínio depositado por evaporação (em média 40 nm) pode ser a origem deste fenômeno. Esta espessura é tão pequena que, mesmo para uma distância pequena entre as linhas (da ordem de milímetro), ela não funciona de maneira inerte o suficiente para que ocorra a difusão do cobre e, conseqüentemente, formação do filamento para a passagem da corrente. Deve-se mudar o método de depósito para ter espessuras de metal maiores.

Para aumentar a espessura do eletrodo superior de alumínio, depositou-se manualmente uma camada de resina carregada em prata. Esta última permitiu reestabelecer os contatos elétricos que possivelmente estivessem transparentes nos ensaios RF. A espessura obtida foi da ordem de 2 mm (Figura 37).

Os resultados da caracterização em frequência da amostra da Figura 37 são apresentados na Figura 38 e na Figura 39. Cada curva corresponde a um valor diferente de tensão aplicada (varredura em tensão para valores positivos e negativos). Esta tensão é aplicada a fim de verificar a resposta em frequência do CBRAM em geometria de linha em tecnologia microfita.



Deposição manual de resina carregada por prata

Figura 37: linha microfita utilizada para a análise frequencial com deposição manual de resina carregada por prata

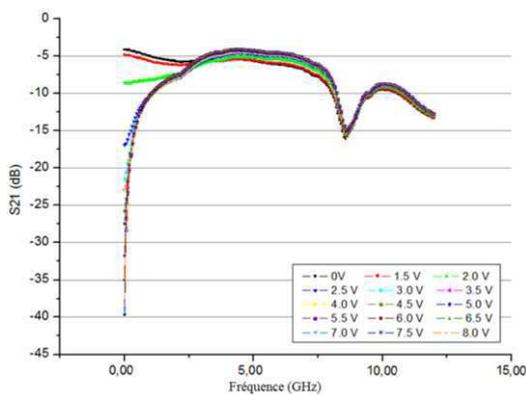


Figura 38: análise frequencial do CBRAM com geometria de linha em tecnologia microfita para diferentes tensões positivas.

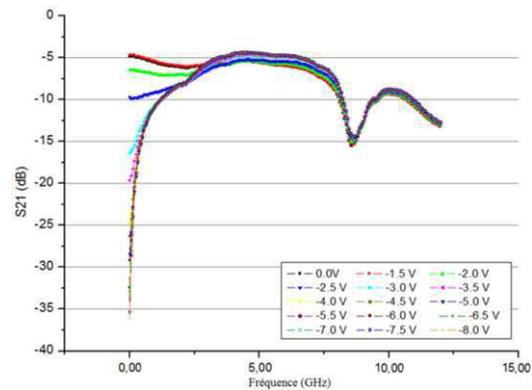


Figura 39: análise frequencial do CBRAM com geometria de linha em tecnologia microfita para diferentes tensões negativas.

Nota-se a existência de dois estados realmente diferentes nos arredores de 2 GHz. As curvas de tensão próximas de zero volt têm um comportamento próximo de um curto-circuito, enquanto que as próximas de -8 V e +8 V tem um comportamento de circuito aberto. A banda passante do dispositivo não é suficiente para uma aplicação em RFID sem chip, mas suficiente para certas aplicações RF. Os resultados preliminares obtidos são encorajadores para um primeiro estudo. Seria necessário pesquisas adicionais a fim de estudar como reduzir as perdas quando a chave está no estado ON, que são atualmente -4 dB (o que é o principal fator limitante).

Foi constatado que o comportamento de Set vale para ambas as tensões positivas e negativas, contrariamente às caracterizações efetuadas para a geometria circular. As amostras anteriores tinham um Set no negativo e um Reset no positivo (tensões sobre o alumínio). Essa diferença de comportamento no que diz respeito à polaridade das tensões de Set e Reset pode ser explicada pelos eletrodos utilizados.

Para a geometria circular, utilizou-se o cobre e o alumínio. O alumínio funcionava como eletrodo inerte, ou seja, ele não permitia a difusão de seus íons no dielétrico. Já para a geometria de linha em tecnologia microfita, utilizou-se o cobre e a prata. É possível verificar no estado da arte que a prata pode difundir e é por isso que

ela é algumas vezes utilizada como eletrodo ativo para dispositivos CBRAM (E. VIANELLO, 2012). Desta forma, atribui-se as mudanças de estado resistivo constatadas para as tensões positivas à difusão dos íons de prata no dielétrico, enquanto que no caso de tensões negativas, à difusão de íons de cobre.

Outro comportamento observado no momento dos testes é a aparição de pontos pretos na junção das linhas, às vezes seguidos de uma liberação de fumaça, para as tensões aplicadas na ordem de 10 V ou mais (Figura 40).



**Figura 40: linha utilizada para a análise frequencial com pontos pretos associados à eliminação de fumaça após aplicação de tensões superiores a 10 V.**

Estas constatações são provavelmente consequência de um efeito de ponta ligado à geometria das linhas utilizadas. Este efeito é assim chamado pela característica de concentração das linhas de campo nas “pontas” de estruturas condutoras, favorecendo a concentração de potenciais elétricos e o aquecimento no material. Faz-se necessário, portanto, estudos mais detalhados acerca da geometria das linhas para a realização de dispositivos CBRAM.

## 5 CONCLUSÕES

Desenvolveram-se estudos em vários níveis: estudos em nível material para melhor compreensão dos fatores importantes para o mecanismo de mudança de estado resistivo em dispositivos CBRAM; e estudos sobre o comportamento frequencial RF, para compreender os parâmetros importantes para garantir bom comportamento frequencial da chave CBRAM.

Dos estudos dos materiais, pode-se concluir que dois parâmetros são muito importantes para a performance de um dispositivo CBRAM do tipo MIM com os eletrodos Cu e Al e dielétrico polimérico: (1) a rugosidade do substrato utilizado e (2) a existência de uma camada barreira para controlar a difusão de cobre no polímero.

No que diz respeito à rugosidade, duas soluções são propostas: (1) mudar o método de depósito do polímero para um procedimento mais adequado (*dip coating*, por exemplo) ou (2) utilizar um substrato menos rugoso que o RO4003C. Neste último caso, deve-se analisar os substratos comercialmente disponíveis que tenham boas performances em frequência e uma menor rugosidade.

No que concerne a camada barreira, propõe-se fazê-la utilizando um óxido de cobre. Viu-se que é suficiente oxidar o cobre durante 5 min para obter um óxido de cobre suficientemente estável para funcionar como camada barreira.

Apesar dos problemas de rugosidade e de difusão, encontraram-se comportamentos de mudança de estado resistivo de nível comparado àquele do estado da arte, indicando que este tipo de estrutura pode efetivamente ser utilizado com chave.

Em relação ao desempenho frequencial em RF, viu-se que (1) a espessura dos eletrodos e (2) a geometria são parâmetros muito importantes na resposta em frequência dos dispositivos. Para o primeiro parâmetro, deve-se utilizar um método de depósito que permita espessuras grandes (da ordem do micrometro). Em relação à geometria, a banda passante das amostras com geometria circular é de 250 MHz, enquanto a das amostras realizadas nas linhas microfita é em torno de 2 GHz. Mesmo se esta banda passante não seja suficiente para uma aplicação RFID sem chip, ela é compatível como um bom número de aplicações RF. Assim, este pode ser considerado como um bom primeiro resultado. Entretanto, um desafio futuro é realizar estruturas que apresentem menos perdas no estado passante, independentemente da frequência.

A respeito da geometria da linha utilizada, deve-se utilizar uma geometria que reduza os efeitos de ponta, para não degradar os materiais, visto que o dispositivo é submetido a vários vols.

Conclui-se, portanto, que é possível utilizar dispositivos CBRAM para aplicações em chaves RF. A simplicidade na realização (relação à fabricação de um MEMS, por exemplo) é um forte argumento para utilizar este tipo de estrutura. Sua viabilidade foi demonstrada, contudo o desempenho frequencial dos dispositivos, bem como um melhor domínio dos materiais deve ser estudado para uma aplicação como os RFIDs sem chip.

## 6 REFERÊNCIAS

A. THIRAN, T. S. (2002). Evidence of noble metal diffusion in polymers at room temperature and its retardation by a chromium barrier. *Applied Physics Letters* , 244-246.

A. VENA, E. P. (2012). A fully passive RF switch based on nanometric conductive bridge. *Microwave Symposium Digest (MTT) - IEEE MTT-S International* , 1-3.

A. YAHIAOUI, A. P. (2013). Commutateur Mécanique à Nano Gap pour l'Electronique Embarquée. *18ème Journées Nationales Microondes* .

A. ZHEREBOV, A. L. (2008). Polyheteroarylene films with intrinsic switching mechanism for nonvolatile memory applications. *Applied Physics Letters* , 193302 - 193302-3.

B. CHO, T. Y. (2012). Thermally Robust Multi-layer Non-Volatile Polymer Resistive Memory. *Electron Devices Meeting, 2006. IEDM '06. International* , 1 - 4.

BÖTTGER, T. K. (2007). On the origin of bistable resistive switching in metal organic charge transfer complex memory cells. *Applied Physics Letters* , 083506 - 083506-3.

CHEM, M. (s.d.). Datasheet of NANOTM PMMA and Copolymer.

CHEN, P. Y. (2011). Ultrahigh ON/OFF-Current Ratio for Resistive memory Devices with Poly(N-Vinylcarbazole)/Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene)-Poly(Styrenesulfonate) Stacking Bilayer. *Electron Device Letters, IEEE* , 387 - 389.

D. J. GODBEY, L. J. (1997). Copper diffusion in organic polymer resists and inter-level dielectrics. *Thin Solid Films* , 470-474.

DuPont. (s.d.). <http://www.dupont.com/products-and-services/membranes-films/polyimide-films/brands/kapton-polyimide-film.html>.

E. VIANELLO, C. C. (2012). On the impact of Ag doping on performance and reliability on GeS<sub>2</sub>-based Conductive Bridge Memories. *Solid-State Device Research*

*Conference (ESSDERC), 2012 Proceedings of the European Solid-State Device Research Conference .*

Electronic, M. A. (s.d.). Datasheet AZ 1500 Photoresist - Data Package.

F. VERBAKEL, S. C. (2007). Electronic memory effects in diodes of zinc oxide nanoparticles in a matrix of polystyrene or poly(3-hexylthiophene). *Journal of Applied Physics* , 083701 - 083701-9.

J. A. NESSEL, R. Q. (2008). A novel nanoionics-based switch for microwave applications. *Microwave Symposium Digest - IEEE MTT-S International* , 1051 - 1054.

Keithley. (s.d.). System SourceMeter® Specifications - Model 2635A/2636A.

Materials, A. E. (s.d.). Datasheet AZ 5214 E Image Reversal Photoresist.

MORRIS, J. H. (1994). Metal Diffusion in Polymers. *IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology* , 620-624.

P. HEREMANS, G. H. (2011). Polymer and organic nonvolatile memory devices. *Chemistry of Materials Review* , 341-358.

P. SUN, P. L. (2010). Silicon-based PIN SPST RF switches for improved linearity. *Microwave Symposium Digest - IEEE MTT-S International* , 948-951.

R. POTEMBER, T. P. (1979). Electrical switching and memory phenomena in Cu-TCNQ thin films. *Applied Physics Letters* , 405-407.

S. LAHIRI, H. S. (2009). RF MEMS Switch: an overview at-a-glance. *4th International Conference on Computers and Devices for Communication* , 459-463.

T. KEVER, B. K. (2006). On the Existence of Two Different Resistive Switching Mechanisms in Metal Organic Charge Transfer Complex Thin Films. *Non-Volatile Memory Technology Symposium* , 116 - 119.

U. RUSSO, D. K. (2009). Study of multilevel programming in Programmable Metallization Cell (PMC) memory. *IEEE Transactions on Electron Devices* , 1040-1046.

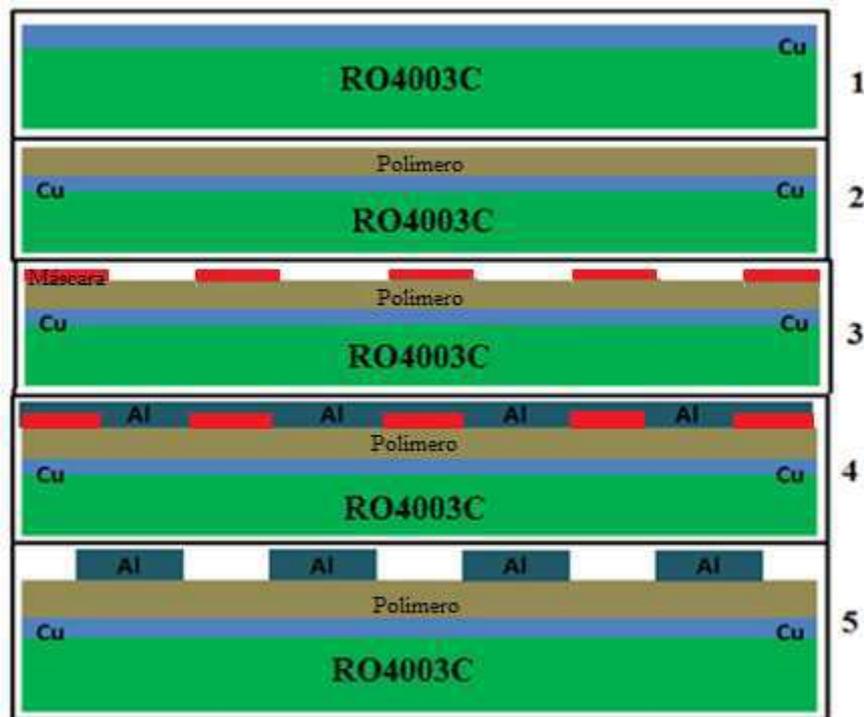
VENA, A. (2012). *Thèse pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de Grenoble - Spécialité: Optique et Radiofréquence. Contribution au développement de la technologie RFID sans puce à haute capacité de codage.*Grenoble.

X. H. LIU, Z. Y. (2010). Organic-Inorganic Hybrid circuit with Organic Memory and MOSFET. *Nanoelectronics Conference (INEC), 2010 3rd International* , 641 - 642.

Y. BERNARD, V. R. (2010). Back-end-of-line compatible Conductive Bridging RAM based on Cu and SiO<sub>2</sub>. *Microelectronic Engineering* , 814-816.

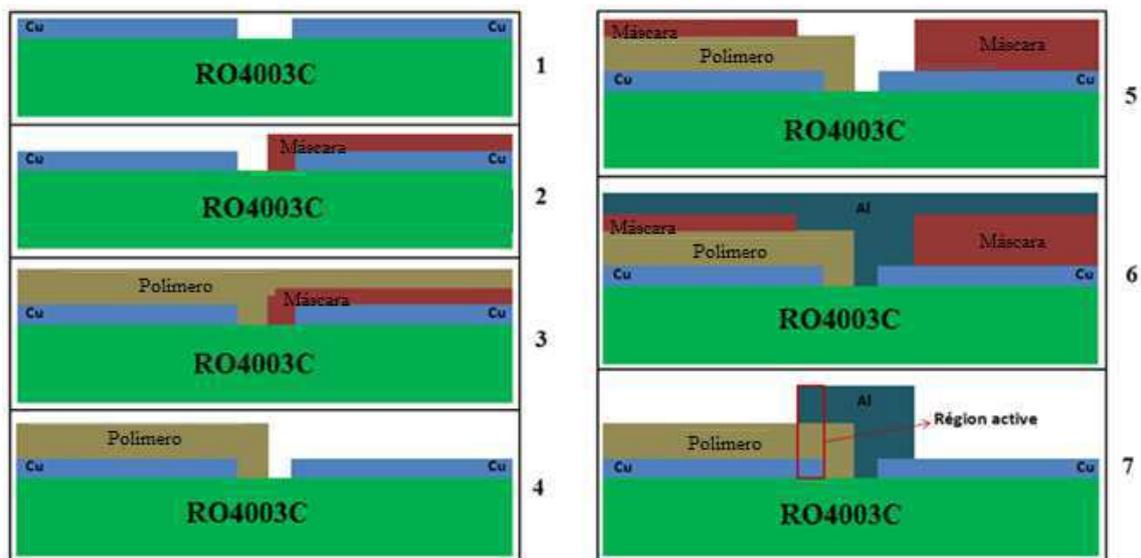
Z. LIU, F. X. (2006). Electrically bistable memory device based on spin-coated molecular complex thin film. *IEEE Electron Device Letters* , 151-153.

# ANEXO I: ETAPAS PARA A FABRICAÇÃO DE EMPILHAMENTO MIM COM GEOMETRIA CIRCULAR SOBRE SUBSTRATO RO4003C



1. Substrato RO4003C com uma camada de cobre laminado de fábrica
2. Deposição do polímero (detalhes no item 3.1)
3. Utilização de uma máscara para delimitar as estruturas MIM (Figura 11)
4. Deposição do alumínio (detalhes no item 3.1)
5. Amostra final com vários "pontos" circulares. Cada "ponto" consiste em um empilhamento MIM. (Figura 6)

## ANEXO II: ETAPAS PARA A FABRICAÇÃO DE EMPILHAMENTO MIM COM GEOMETRIA DE LINHA EM TECNOLOGIA MICROFITA SOBRE SUBSTRATO RO4003C



1. Substrato RO4003C com uma camada de cobre laminado na forma de linha microfita
2. Utilização de máscara para delimitar a região onde será realizado o empilhamento MIM<sup>6</sup>
3. Deposição do polímero (detalhes no item 3.1)
4. Retirada da máscara
5. Posicionamento de nova máscara
6. Deposição do alumínio (detalhes no item 3.1)
7. Amostra finalizada

<sup>6</sup>Foram utilizados pedaços de kapton como máscara.