

Anna Paula da Silva Sotero

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS E
ULTRA-FINOS DE ÓXIDO E OXINITRETO DE SILÍCIO EM
SISTEMA “HOME-MADE” DE PLASMA REMOTO**

Tese apresentada ao Departamento de
Semicondutores, Instrumentação e Fotônica da
Faculdade de Engenharia Elétrica da Unicamp
como parte dos requisitos para obtenção do
título de Doutor em Engenharia Elétrica.

Orientador: Prof. Dr. Peter Jürgen Tatsch

Co-orientador: Prof. Dr. José Alexandre Diniz

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Peter Jürgen Tatsch – FEEC/Unicamp

Prof. Dr. Sidnei Paciornik – DCMM/PUC-Rio

Prof. Dr. Iouri Danilov – NNGU/Rússia

Prof. Dr. Jacobus Willibrordus Swart - FEEC/Unicamp

Prof. Dr. Furio Damiani - FEEC/Unicamp

Este exemplar corresponde a redação final da tese
defendida por ANNA PAULA DA SILVA
SOTERO e aprovada pela Comissão
Julgada em 09 / 12 / 1999
Peter J. Tatsch
Orientador

Universidade Estadual de Campinas

Dezembro de 1999.



UNIDADE	B0
N.º CHAMADA:	T/UNICAMP
	So 760
V.	Ex
TOMBO BC	40600
PROC.	278100
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	\$11,00
DATA	18/03/00
N.º CPD	

CM-00135079-B

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

So760 Sotero, Anna Paula da Silva
Obtenção e caracterização de filmes finos e ultra-finos de óxido e oxinitreto de silício em sistema "home-made" de plasma remoto / Anna Paula da Silva Sotero.-- Campinas, SP: [s.n.], 1999.

Orientadores: Peter Jürgen Tatsch, José Alexandre Diniz.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação.

1. Plasma (Gases ionizados). 2. Deposição química de vapor. 3. Filmes finos. 4. Oxidação. 5. Microondas. I. Tatsch, Peter Jürgen. II. Diniz, José Alexandre. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação. IV. Título.

“A razão para os problemas é vencê-los.

Porque esta é a verdadeira natureza do homem, ir além dos limites. Não é o desafio com que nos deparamos que determina quem somos e o que estamos nos tornando, mas a maneira que respondemos ao desafio, se tocamos fogo nos destroços ou trabalhamos até o fim.”

R. Bach

A Daniel, meu amigo maior e companheiro,

A Elsa, minha grande amiga,

A minha mãe, Denise, e a minha vó Maria,
sempre presentes,

dedico este trabalho.

Meus agradecimentos

- ao Prof. Peter, pela orientação neste trabalho.
- ao Prof. Diniz, pela co-orientação e sugestões fundamentais para esta tese.
- ao Prof. Márcio Pudenzi (LPD/ IFGW/Unicamp), pela execução e análise das medidas SIMS.
- ao Prof. Richard Landers (DFA/IFGW/Unicamp), pela execução das medidas XPS.
- ao Prof. Daniel Ugarte (Lab. Microscopia/LNLS), pela execução das medidas TEM.
- ao amigo Antônio Celso, pelo auxílio e sugestões desde a montagem do sistema até a execução dos processos. Sempre grata.
- ao Sr. Jorge Luiz Pires, chefe da oficina mecânica IFGW/Unicamp, pelo grande auxílio e dedicação na elaboração dos desenhos e confecção das peças para o sistema.
- ao Luiz Eugênio e Ricardo Yoshioka, pela execução dos processos de metalização.
- ao José Godoy Fo. (CCS/Unicamp) pelo apoio inicial neste trabalho e pela dedicação na execução dos processos de fotografação e metalização.
- ao CCS – Unicamp, na pessoa do professor Jacobus W. Swart, por colocar à disposição os recursos do laboratório.
- ao LSI e LME – EPUSP, na pessoa dos professores Nilton I. Morimoto e Inés Pereyra por cederem os equipamentos de elipsometria e FTIR.
- a Maria Raquel, secretária do DSIF/FEEC/Unicamp, por todo apoio concedido.
- a Márcia, secretária do LPD/IFGW/Unicamp, pelo auxílio na execução final da tese.
- aos amigos do lab. 38: Guilherme, Luiz, Iouri, Celso, Ricardo, Jurandir, Priscilla e Totó, por tornarem os dias mais descontraídos.
- a CAPES e FAEP (Unicamp) pelo suporte financeiro.
- e a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Este trabalho descreve a obtenção e caracterização de filmes finos e ultra-finos de óxido (SiO_2) e oxinitreto de silício (SiO_xN_y) em sistema “home-made” de plasma remoto (RP) de baixa temperatura. O sistema RP, com gerador de microondas de 2.45GHz e potência de saída de 600W, permite a formação de filmes tanto por processos de deposição (RPCVD) como pelo processo de oxidação (RPO). Os filmes foram caracterizados por elipsometria, perfilometria, por taxa de decapagem, microscopia eletrônica de transmissão (TEM), por espectrometria de absorção de infra-vermelho (FTIR), por espectrometria de fotoelétron de raios-x (XPS), por espectrometria de massa do íon secundário (SIMS), medidas de capacitância versus tensão (C-V) e medidas de corrente versus tensão (I-V). As espessuras dos filmes produzidos variaram de 3nm a 160nm, as densidades de carga efetivas entre $1.7 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ e $2.5 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ e o campo de ruptura dielétrica foi de até 18.3MV/cm.

ABSTRACT

This work describes the formation and the characterization of thin and ultra-thin silicon oxide (SiO_2) and oxynitride (SiO_xN_y) films formed by a home-made low temperature remote plasma system (RP). In this system, a 600W, 2.45GHz microwave generator, allows the formation of films by deposition (RPCVD) and oxidation (RPO) processes. The films were characterized by ellipsometry, profilometry, etching rate, transmission electronic microscopy (TEM), fourier transform infrared spectrometry (FTIR), x-ray photoelectron spectrometry (XPS), secondary ion mass spectrometry (SIMS), capacitance versus voltage (C-V) and current versus voltage (I-V) measurements. The films presented thicknesses ranging from 3nm to 160nm, effective charge densities ranging from $1.7 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ to $2.5 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ and dielectric breakdown fields of 18.3MV/cm.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	1
Introdução e proposta de trabalho	1
CAPÍTULO 1 - Obtenção de filmes de óxido e oxinitreto de silício	5
1.1 - Processos convencionais	5
1.1.1 - Oxidação térmica	5
1.1.2 Deposição química a partir de uma fase vapor assistida por plasma – PECVD..	10
1.2 - Filmes ultra-finos de óxido e oxinitreto de silício formados por RPO a partir da ionização de N_2O e N_2O+N_2	13
1.3 - Filmes Finos de óxido e oxinitreto de silício formados por RPCVD a partir da ionização de N_2O e SiH_4 como reagente	15
CAPÍTULO 2 - Descrição do equipamento	18
2.1 - Montagem do sistema	18
2.2 - Testes preliminares	21
CAPÍTULO 3 - Procedimento experimental	23
3.1 - Introdução	23
3.2 - Preparação das amostras	23
CAPÍTULO 4 - Caracterização estrutural e elétrica dos filmes	27
4.1 - Introdução	27
4.2 - Caracterização estrutural	29
4.2.1 - Elipsometria	29
4.2.2 - Perfilometria e taxa de ataque	30
4.2.3 - Medidas de espessura por taxa de decapagem	32
4.2.4 - Medidas de espessura por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) ...	34
4.2.5 - Medidas de espectrometria de absorção de infra-vermelho (FTIR)	41

4.2.6 - Medidas de espectrometria de fotoelétron de raios-x (XPS)	51
4.2.7 - Medidas de espectrometria de massa do íon secundário (SIMS)	53
4.3 - Caracterização Elétrica	58
4.3.1 - Medidas de capacitância x tensão	58
4.3.2 - Medidas de corrente x tensão	67
CAPÍTULO 5 - Análise e Discussão	75
5.1 - Análise e discussão dos resultados obtidos para filmes ultra-finos formados por RPO	75
5.2 - Análise e discussão dos resultados obtidos para filmes finos formados por RPCVD	80
CAPÍTULO 6 - Conclusões e Comentários Finais	82
6.1 - Conclusões	82
6.2 - Comentários finais	83
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84

INTRODUÇÃO

INTRODUÇÃO E PROPOSTA DE TRABALHO

Com a crescente demanda na indústria da microeletrônica de dispositivos cada vez menores, mais velozes, com menor consumo de potência, de maior confiabilidade e com baixo custo de produção, surgem constantemente novos processos de fabricação de dispositivos eletrônicos. Como exemplo pode-se tomar a obtenção de filmes de óxido de silício, composto fundamental na fabricação dos dispositivos MOS; um novo processo para sua formação é aqui desenvolvido no intuito de tornar suas características elétricas ainda melhores. De um modo geral, sua obtenção pode provir de inúmeros processos de fabricação que vão desde oxidação térmica até técnicas de deposição química a partir da fase vapor (CVD).^{1,2}

O objetivo deste trabalho consiste na obtenção de filmes ultra-finos de óxido e oxinitreto de silício de alta qualidade em termos de características elétricas e processo de baixa temperatura. A relevância destes compostos dentro da tecnologia VLSI baseada em silício e semicondutores III-V encontra-se nas suas excelentes conformidades como materiais isolantes, nas suas boas propriedades elétricas como a alta rigidez dielétrica ($\sim 11\text{MV/cm}$ e 14MV/cm) e alta resistividade ($\sim 10^5 - 10^7 \Omega\cdot\text{cm}$), tornando-os fundamentais como dielétricos de porta em dispositivos TFT (Thin Film Transistor) e MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor).³

A técnica de oxidação térmica envolve o crescimento do óxido em temperaturas elevadas ($>700^\circ\text{C}$) o que é um fator limitante devido aos danos que podem ser provocados na estrutura dos dispositivos.^{4,5} No entanto, o óxido térmico apresenta excelentes características elétricas e físico-químicas, o que o torna a referência para óxidos implementados por outras técnicas.⁶⁻⁸

A técnica CVD é definida como a deposição de um filme fino a partir de uma reação química de espécies gasosas sobre um substrato aquecido. Esta técnica também envolve temperaturas elevadas ($>600^\circ\text{C}$), o que limita sua utilização em determinados processos; a fabricação de estruturas MIS em compostos III-V, por exemplo, requer que os isolantes sejam depositados em temperaturas relativamente baixas ($70-350^\circ\text{C}$) para minimizar a criação de defeitos na interface. Uma variante da CVD, a deposição química a partir de uma fase vapor assistida por plasma – PECVD, permite o uso de temperaturas mais baixas ($<350^\circ\text{C}$).^{1,9}

A PECVD faz uso da ionização de reagentes gasosos por descarga luminosa. O plasma

formado possui radicais livres numa concentração que seria atingida apenas em altas temperaturas. As moléculas em si têm temperaturas perto da ambiente. Isto permite altas taxas de deposição mesmo em baixas temperaturas, o que faz esta técnica compatível com o processo de fabricação de camadas isolantes ou passivadoras com baixa concentração de defeitos.

Sistemas PECVD podem utilizar campos de rf ou microondas em um gás de baixa pressão como gerador de plasma. Fontes de Si como tetraetilortosilicato-TEOS ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)^{10,11} e silana (SiH_4)¹²⁻¹⁶ são as mais utilizadas no processo de deposição de filmes de óxido de silício. Na formação do filme, gases de N_2O ou O_2 são ionizados pela ação do campo de rf ou microondas criando a região do plasma. Por um anel difusor injeta-se o gás reagente, como SiH_4 , que participa da reação com os íons como fonte de Si na geração do SiO_2 . Fonte de Si como TEOS é normalmente usada juntamente com plasma de O_2 ou O_3 . Esses processos podem resultar na incorporação de hidrogênio e/ou carbono ao filme, em estados ligados como Si-H, O-H e Si-C respectivamente, que agem como centros de armazenamento de lacunas, o que é indesejável em dielétricos de porta.

Fazendo-se uso das vantagens de um sistema PECVD, alta taxa de deposição com baixa temperatura de processo juntamente com a possibilidade do substrato estar localizado fora da região de plasma, impedindo-se assim o bombardeamento por partículas de alta energia, chega-se a um sistema de deposição por plasma remoto – RPECVD.^{1,17}

Neste trabalho foi montado um sistema com plasma remoto (RP) com gerador de microondas de 2,45GHz e potência de saída de 600W. Encontra-se acoplado ao reator um banco de lâmpadas halógenas que permite um aquecimento do substrato de até 400°C. Este sistema permite a formação de filmes finos de óxido e oxinitreto de silício tanto pelo processo de deposição (RPCVD) como pelo processo de oxidação (RPO). A diferença dos processos está na utilização ou não de um gás composto com Si que reage com as espécies iônicas geradas no plasma. Foram feitos estudos de oxidação utilizando-se óxido nitroso (N_2O) e óxido nitroso com nitrogênio ($\text{N}_2\text{O} + \text{N}_2$) como fonte de oxigênio, e estudos de deposição utilizando-se óxido nitroso (N_2O) e óxido nitroso (N_2O) + nitrogênio (N_2) como gases ionizados com silana (SiH_4) como reagente. Os filmes ultra-finos crescidos são usados como dielétricos de porta em dispositivos MOS enquanto que os filmes finos depositados tem sua aplicação como capa para laser III-V.

Este texto foi dividido nos seguintes capítulos:

Capítulo 1 - Obtenção de filmes de óxido e oxinitreto de silício.

Capítulo 2 - Descrição do equipamento

Capítulo 3 - Procedimento experimental

Capítulo 4 - Caracterização estrutural e elétrica dos filmes de óxido/oxinitreto de silício

Capítulo 5 - Análise e discussão

Capítulo 6 - Conclusões e perspectivas

No capítulo 1 apresenta-se uma revisão dos processos mais comumente utilizados para obtenção de filmes finos de óxido de silício: a oxidação térmica, a deposição por plasma utilizando SiH_4 e TEOS dentre outros como fontes de oxigênio, bem como as características físico-químicas dos filmes obtidos por estes processos e suas relações com as características elétricas desejadas na sua utilização em estruturas MOS. Descreve-se o processo de oxidação do silício utilizando-se N_2O e $\text{N}_2\text{O}+\text{N}_2$ ionizados em campos de microondas e a influência deste processo nas características estruturais dos filmes formados. Ainda, descreve-se a deposição de óxidos finos por plasma de N_2O reagindo com SiH_4 e a sua utilização como capa em dispositivos laser III-V.

É descrito no capítulo 2 o sistema de plasma remoto (RP) envolvido no processo de oxidação/crescimento e deposição, incluindo desde a montagem de um sistema de microondas como gerador do plasma ao acoplamento de um sistema de aquecimento do substrato (RT) por um banco de lâmpadas halógenas, bem como os testes preliminares do sistema.

No capítulo 3 apresenta-se o procedimento experimental envolvido na obtenção dos óxidos. Isto inclui, desde a preparação inicial das amostras de Si, onde basicamente é descrito o processo de limpeza, até os parâmetros envolvidos nos processos de oxidação/crescimento e deposição.

No capítulo 4 apresentam-se os resultados da caracterização estrutural dos filmes que envolve medidas de elipsometria, perfilometria, medida de espessura por taxa de decapagem, análise por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), análise por espectroscopia de infravermelho (FTIR), análise por espectroscopia de fotoelétrons (XPS) e análise por espectrometria de massa do íon secundário (SIMS), e os resultados da caracterização elétrica que inclui medidas de capacitância versus tensão (CxV) e corrente versus tensão (IxV). São descritos ainda os procedimentos para a preparação de amostras para a medida de espessura por perfilometria, taxa de decapagem, TEM e SIMS e para a análise elétrica, o que inclui basicamente etapas de

fotogração e metalização de Al para formação de capacitores MOS.

No capítulo 5 são analisados os resultados relacionando-se as características elétricas com os parâmetros de processo.

As conclusões estão expostas no capítulo 6 com alguns comentários finais.

CAPÍTULO 1 – OBTENÇÃO DE ÓXIDO E OXINITRETO DE SILÍCIO

1.1 – PROCESSOS CONVENCIONAIS

1.1.1 – OXIDAÇÃO TÉRMICA

A obtenção do óxido de silício via oxidação térmica envolve uma temperatura em torno de 1000°C. Embora esta elevada temperatura possa ser um fator limitante às demais etapas de fabricação de dispositivos MOS, o óxido térmico é o que apresenta melhores qualidades em termos de características elétricas e estruturais comparado aos óxidos obtidos por outras tecnologias. Portanto, ele pode ser utilizado como óxido de referência.

A oxidação térmica do silício normalmente é feita em fornos de oxidação do tipo resistivo como o ilustrado na figura 1.1. Os fornos são em geral tubulares com um tubo de quartzo como câmara de reação. Um gás contendo o meio oxidante é injetado no tubo onde encontram-se as lâminas de Si aquecidas de 900°C a 1200°C. O oxigênio está entre os gases mais comumente utilizados na oxidação térmica, podendo utilizar-se também H₂O e N₂O, dentre outros. Os filmes formados na oxidação em ambiente com N₂O tem a mesma qualidades dos crescidos em O₂.¹⁸

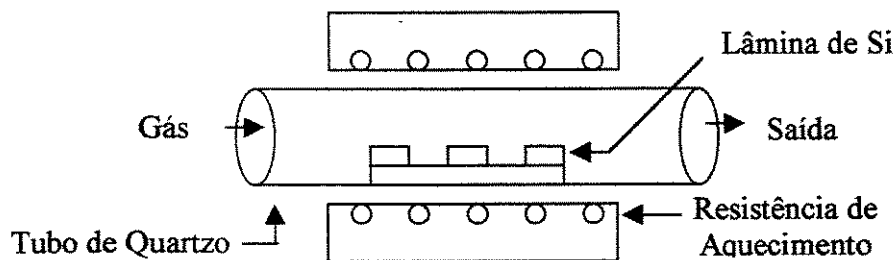


Figura 1.1 – Esquema de um forno convencional de oxidação do tipo resistivo

Estudos recentes sobre a oxidação térmica em N₂O mostram que este processo produz filmes óxidos com baixa incorporação de N e que esta pequena concentração presente reduz a densidade de armadilhas na interface através de ligações Si-N.³ A

presença do N permite também um maior controle da espessura devido ao mecanismo auto-limitante de crescimento, gerando uma interface Si/SiO₂ com monocamadas de N que aumentam o desempenho dos FETs com dielétricos de porta ultra-finos.¹⁹

O modelo clássico de Deal e Grove para a oxidação térmica pode ser utilizado na oxidação por plasma, objeto deste estudo. Neste modelo são equacionados os fluxos da(s) espécie (s) oxidante(s) no gás, no óxido e na interface óxido/silício e pode ser descrito basicamente em três etapas:^{2,20}

- 1) Transporte das espécies oxidantes do meio para a superfície do óxido de silício e adsorção.
- 2) Difusão das espécies oxidantes através da camada de óxido já presente.
- 3) Reação na superfície do silício.

Chega-se, então, a uma relação entre a espessura do óxido (x_0) com o tempo decorrido (t), dada pela seguinte equação:

$$x_0^2 + Ax_0 - B(t + \tau) = 0 \quad (1.1)$$

de solução:

$$x_0 = \frac{A}{2} \left[\sqrt{\left(\frac{t_0 + \tau}{A^2 / 4B} + 1 \right)} - 1 \right] \quad (1.2)$$

onde:

$A = 2D(1/K_s + 1/h)$ e $B = 2DC^*/N_0$ são constantes relacionando a espessura do óxido com o tempo de oxidação.

$\tau = (x_i^2 + Ax_i)/B$ é um fator de correção para a presença de uma camada inicial de óxido.

K_s a taxa de oxidação superficial do Si.

h o coeficiente de transporte de massa em fase gasosa.

D o coeficiente de difusão das espécies oxidantes no óxido.

N_0 a concentração de moléculas do oxidante incorporadas no óxido.

C^* a concentração de equilíbrio do oxidante no óxido.

x_i a espessura de uma camada já existente de óxido.

Analisando-se esta equação podem-se observar dois casos limites; para tempos pequenos, isto é, $(t+\tau) \ll A^2/4B$, a espessura do óxido aumenta linearmente com o tempo, sendo $x_0 = (B/A)(t+\tau)$. Para tempos longos de oxidação, isto é, $t \gg A^2/4B$, o regime de oxidação dá-se de forma parabólica, $x_0^2 = Bt$.

Uma outra observação importante diz respeito ao mecanismo limitante da oxidação. No início, a taxa de crescimento do óxido é limitada pela velocidade de reação das espécies oxidantes com o Si, pois o óxido ainda possui uma pequena espessura. Decorrido algum tempo, a oxidação passa a ser limitada pela difusão das espécies oxidantes pelo filme de SiO₂, pois devido à crescente espessura, a concentração do gás na interface SiO₂/Si é reduzida, significando que reagirão todas as moléculas do gás que a atingirem.

Existe uma limitação deste modelo com relação a oxidação do Si em ambiente de O₂ – $\text{Si(s)} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2\text{(s)}$, para pequenas espessuras de óxido ²¹; um rápido crescimento inicial ocorre até uma espessura de 20 nm. Após isso, a taxa de crescimento do óxido passa a ser mais baixa. O modelo não é aplicável para estas pequenas espessuras e diversos modelos já foram propostos para explicar a complexidade deste comportamento. ^{20,22,23}

Foi verificado um regime de crescimento de óxido limitado por difusão mesmo em filmes ultra-finos com N₂O como espécie oxidante. ²⁴ Neste processo, a taxa de crescimento do óxido diminui significativamente após a espessura do filme chegar a 2nm, dependendo da temperatura envolvida. Este comportamento se deve provavelmente a formação de uma camada interfacial rica em N que impede a difusão da espécie oxidante e/ou a difusão de átomos de Si para a interface o que reduz a taxa de oxidação em um regime limitado por difusão.

A figura 1.2 mostra um diagrama esquemático da densidade de fluxo oxidante no óxido e na interface oxinitretada, onde x_2 é a camada de oxinitreto e x_1 é a espessura do óxido. Os fluxos dos oxidantes consumidos nas interfaces ambiente/ SiO₂, SiO₂/SiO_xN_y e SiO_xN_y/Si são representados por J_1 , J_2 e J_3 respectivamente.

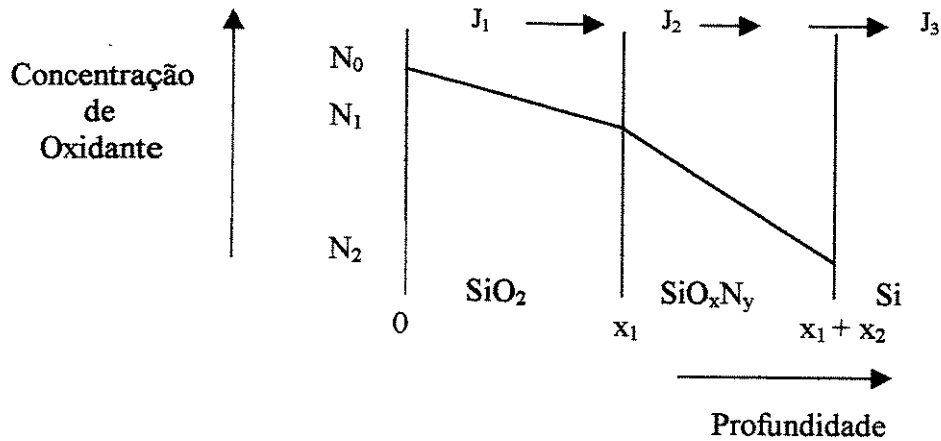


Figura 1.2 – Diagrama esquemático das densidades de fluxo no óxido e na interface oxinitretada.

Algumas considerações foram feitas de modo a simplificar os cálculos.

Similarmente ao modelo de Deal e Grove, pode-se dizer que:

$$J_1 = (N_0 - N_1)D_1 / x_1 \quad (1.3)$$

$$J_2 = (N_1 - N_2)D_2 / x_2 \quad (1.4)$$

$$J_3 = N_2K \quad (1.5)$$

onde

N_0 , N_1 e N_2 são as concentrações de oxidantes nas três interfaces.

D_1 e D_2 são as constantes de difusão do oxidante no óxido e oxinitreto, respectivamente.

K é a constante de reação interfacial.

Sob regime estacionário, $J_1 = J_2 = J_3$, então:

$$J = \frac{N_0}{\left(\frac{x_1}{D_1}\right) + p\left(\frac{x_1}{D_2}\right) + \left(\frac{1}{K}\right)} = n \frac{dx_1}{dt} \quad (1.6)$$

onde

n é o número de moléculas do oxidante que são incorporadas por unidade de volume do óxido.

p é uma constante de proporcionalidade representando a razão entre as espessuras do oxinitreto e do óxido.

Comparando-se esta equação com a de Deal e Grove, dada por:

$$J = \frac{N_0}{\left(\frac{x}{D_1}\right) + \left(\frac{1}{K}\right)} = n \frac{dx}{dt} \quad (1.7)$$

observa-se a presença do termo $p(x_1/D_2)=x_1/D_2^*$, onde D_2^* é D_2/p . Este termo representa a camada oxinitretada. Inicialmente, a taxa de oxidação é alta pois a camada de oxinitreto é muito fina e a oxidação não é limitada por difusão. A medida que a camada de oxinitreto aumenta, x_1/D_2^* domina e reduz o fluxo de oxidante e conseqüentemente a taxa de crescimento do óxido.

Assumindo p independente da espessura e do tempo de oxidação, pode-se escrever uma equação de segunda ordem para a oxidação do Si em N_2O similar ao modelo de Deal e Grove:

$$x^2 + A(1 + p)x = B(t + \tau)(1 + p)^2 \quad (1.8)$$

onde as constantes linear e parabólica são:

$$\frac{B}{A} = KN_0/n$$

$$B = \frac{2N_0}{n(1/D_1 + 1/D_2^*)}$$

$x = x_1 + x_2$, a espessura total.

O comportamento interfacial do N no sistema Si/SiO₂ e sua eficácia com relação a redução de geração de defeitos foi observado em processos de oxidação por plasma a 300°C usando N₂O como fonte de átomos de O e N.¹⁹

1.1.2 – DEPOSIÇÃO QUÍMICA A PARTIR DE FASE VAPOR ASSISTIDA POR PLASMA – PECVD

O interesse no processo PECVD advém de sua principal vantagem que é a baixa temperatura de processo (<500°C).

O PECVD é uma variação do CVD e esta pode ser descrito basicamente como uma deposição a partir de uma reação química de espécies gasosas sobre um substrato aquecido. Temperaturas acima de 600°C encontram-se aqui envolvidas. A alta temperatura é necessária para a ativação da reação e a obtenção de taxas de deposição compatíveis com o processo de fabricação dos dispositivos.^{1,9}

O PECVD, através da ionização de reagentes gasosos por plasma, onde são criados radicais livres acima do equilíbrio, permite uma redução da temperatura de processo, o que faz esta técnica compatível com o restante do processo de fabricação.

Na técnica PECVD espécies reativas são geradas em plasma frio, permitindo que as reações químicas ocorram em altas taxas mesmo em baixas temperaturas de processo.

O plasma frio é gerado por descarga luminosa de gases em baixa pressão. Um campo elétrico acelera os elétrons livres presentes no ambiente que, adquirindo energias suficientemente altas, colidem com as espécies do gás resultando em processos de excitação, ionização e dissociação em avalanche. O plasma é composto por elétrons, íons, átomos e moléculas excitadas ou não. Eletricamente neutro, sua característica é de não-equilíbrio térmico. Enquanto as moléculas e íons estão em temperatura quase ambiente (plasma frio), a temperatura dos elétrons pode estar várias ordens de grandeza acima.

Sistemas PECVD podem utilizar campos de rf (50KHz a 13.56MHz) ou de microondas (2.45GHz) em um gás de baixa pressão como geradores de plasma. A diferença entre campos rf e microondas está na distribuição da energia dos elétrons gerados, o que resulta em diferenças significativas na concentração e natureza das espécies ativadas que contribuirão para as reações de formação do filme. A densidade média de espécie ativadas varia de 10^8 a 10^{12} cm⁻³ para plasmas gerados em campos rf e microondas respectivamente. As microondas são, portanto, diretamente responsáveis pela criação de uma elevada densidade elétrons com alta energia.^{1,25}

As características dos filmes depositados, como a pureza química, estequiometria e os efeitos físicos como os provocados pelo bombardeamento de íons dependem não de como as espécies ativadas são geradas mas onde elas são geradas com relação ao substrato e quais dos gases reagentes estão diretamente sujeitos à excitação do plasma. Isto leva à duas configurações básicas nas quais os efeitos químicos/físicos podem ser diferentes: Plasma Direto (DPECVD) e Plasma Remoto (RPECVD).

Basicamente, a diferença entre PECVD direto e remoto está em quais dos gases reagentes e diluentes são diretamente submetidos à descarga e onde isto acontece. No processo direto, o substrato é imerso no plasma onde todos os gases do processo são injetados. Existe, portanto, uma enorme variedade de espécies químicas/iônicas envolvida, e o substrato fica submetido a um bombardeamento iônico intenso, levando a desvios significativos na composição do filme. Em contraste, no processo remoto o substrato está localizado em uma região afastada do plasma, evitando-se assim os danos provocados pelo bombardeamento dos íons. Além disso, somente alguns dos gases estão sujeitos à excitação direta, o que resulta na formação de precursores específicos e conseqüentemente a um maior controle da composição dos filmes depositados.^{1,17,31}

O PECVD remoto foi aparentemente empregado pela primeira vez em 1963, na deposição de filmes de óxido de silício. Uma fonte de 500kHz foi usada para dissociar O_2 a reagir com TEOS.²⁶ Em 1965, descreveu-se o processo de ativação de O_2 com microondas para deposição de SiO_2 usando SiH_4 como reagente e o mecanismo de oxidação com íons de oxigênio como principal elemento na oxidação limitada por difusão.²⁷ Começavam então estudos referentes a natureza iônica do mecanismo de oxidação e ao comportamento do crescimento dos filmes de SiO_2 .

A partir de 1982 cresce o interesse na técnica por plasma remoto – RPECVD para a formação de óxido e oxinitreto de silício. O objetivo comum estava em depositar filmes em baixa temperatura e com o mínimo de danos estruturais e conseqüentemente elétricos. Uma mistura de Ar/SiH_4 foi introduzida em um campo de 2.45GHz para formar SiO_2 em plasma remoto.²⁸ Nitreto de silício (Si_3N_4) foi depositado em GaAs usando uma fonte de rf para excitar uma mistura de N_2/H_2 com Ar/SiH_4 como reagente, introduzido através de um anel dispersor sobre o substrato localizado remotamente em relação a região de plasma.²⁹

Filmes de SiO_2 foram depositados em substratos de InP usando-se uma fonte de 13.56MHz excitando N_2 adicionado ao O_2 , com SiH_4 como reagente.³⁰ Compararam-se a eficiência de fontes de rf (13.56MHz) e microondas (2.45GHz) na produção de N_2 (espécie molecular excitada) para a deposição de Si_3N_4 por RPECVD.²⁵

Um estudo intenso sobre a composição dos filmes de óxido e oxinitreto de silício excitando O_2 , N_2O , CO_2 , N_2 e NH_3 em plasma remoto de rf usando SiH_4 como reagente foi realizado, no intuito de se analisar a incorporação de H nos filmes.³²⁻³⁸

De um modo geral, os filmes depositados a partir de plasmas de O_2 , N_2O e NH_3 com SiH_4 como reagente apresentam incorporação de sub-produtos como o H na forma de SiH e OH nos óxidos e SiH e NH nos nitretos. Estes estados sendo eletronicamente ativos agem como centros de armadilhas de lacunas aumentando a densidade de cargas no sistema Si- SiO_2 . Isto implica em uma diminuição da integridade do filme isolante e um aumento na instabilidade do comportamento de dispositivos MOS, associadas a variações eletroquímicas na interface Si- SiO_2 .^{213,35}

Na tentativa de eliminar a incorporação de H nos filmes, tetraetilortosilicato –TEOS ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) foi utilizado com O_2 ou O_3 .^{10,11,39} A vantagem do TEOS com relação ao SiH_4 está na melhor cobertura de degrau (conformidade) e em uma menor periculosidade do gás. No entanto, os filmes formados a partir de TEOS como fonte de Si também apresentam a incorporação de sub-produtos como o C em ligações Si-C que levam a densidades de defeitos elétricos.

Uma maneira encontrada para a formação de filmes SiO_2 e SiO_xN_y utilizando-se as vantagens de um sistema de plasma remoto, eliminando-se os problemas de incorporação de sub-produtos como H e C, foi através do processo de oxidação direta do Si com plasma remoto (RPO), usando N_2O e $\text{N}_2\text{O}+\text{N}_2$ como fonte de O e N.

Os filmes crescidos a partir da ionização de N_2O e $\text{N}_2\text{O}+\text{N}_2$ podem apresentar ligações SiO e SiON. A incorporação de baixa concentração de N em filmes SiO_2 torna suas propriedades elétricas ainda melhores; campos de ruptura maiores e baixa concentração de estados de interface.⁴⁰⁻⁴³

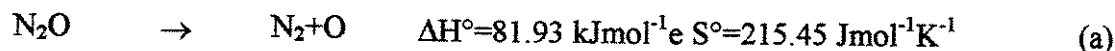
1.2 – FILMES ULTRA-FINOS DE ÓXIDO E OXINITRETO DE SILÍCIO FORMADOS POR RPO A PARTIR DA IONIZAÇÃO DE N_2O e N_2O+N_2 .

A idéia principal ao se formar filmes de SiO_2 por oxidação em plasma de N_2O e N_2O+N_2 era a de eliminar a presença de H e C e conseqüentemente suas incorporações como Si-H e Si-C. Estes estados, sendo eletricamente ativos, agem como centros de armadilhas de lacunas no Si aumentando a densidade de cargas no sistema Si- SiO_2 .^{3,35}

Diversas vantagens, além da eliminação do H e C, foram observadas com a incorporação de N ao sistema SiO_2 -Si.^{3,44-53}

- 1) O boro, dopante do Si para estruturas MOS de canal p, difunde-se através do óxido de porta durante as etapas de recozimento, alterando a característica elétrica do dispositivo. Foi observado que a incorporação de N no SiO_2 reduz significativamente a difusão do B.
- 2) O N pode substituir o H ligado fracamente ao Si no caso de processos de formação de filmes que envolvam a presença de H (deposição por plasma de N_2O reagindo com SiH_4).
- 3) O N pode ocupar as ligações insaturadas (“dangling bonds”) do Si, reduzindo os defeitos na interface SiO_2 -Si.
- 4) Observou-se que a presença de N em uma camada de SiO_2 reduz a tensão das ligações Si-O, diminuindo portanto, os defeitos de interface.

Um modelo proposto para a dissociação do N_2O e N_2O+N_2 envolve as seguintes reações:^{44,45}



O início da dissociação do N_2O está representada pela reação (a). O oxigênio atômico gerado neste processo reage rapidamente através das reações (b) e (c). Os subprodutos das reações são O_2 , NO, N_2 e NO_2 .

Um possível mecanismo para a incorporação do N no óxido, pode ser explicado pela presença do NO.^{44,45} N₂, por ser uma molécula estável, não reage com o Si em temperaturas abaixo de 1300°C e nem na presença de O₂. Modelos descartam a possibilidade do NO₂ agir como fonte de N interfacial; a taxa de difusão do NO₂ através do óxido é menor do que a do NO devido ao seu maior diâmetro molecular.

Segundo o gráfico da figura 1.3, observa-se uma diminuição na espessura do filme com o aumento da concentração de NO para processo térmico de oxinitreção a 950°C por 2h.⁴⁵ Os átomos de N incorporados ao óxido agem como barreira para a difusão de O para dentro do Si e para a difusão do Si para a interface Si/SiO_xN_y. Em concentrações maiores do NO, tem-se uma maior eficiência do N como barreira, resultando em menores espessuras.

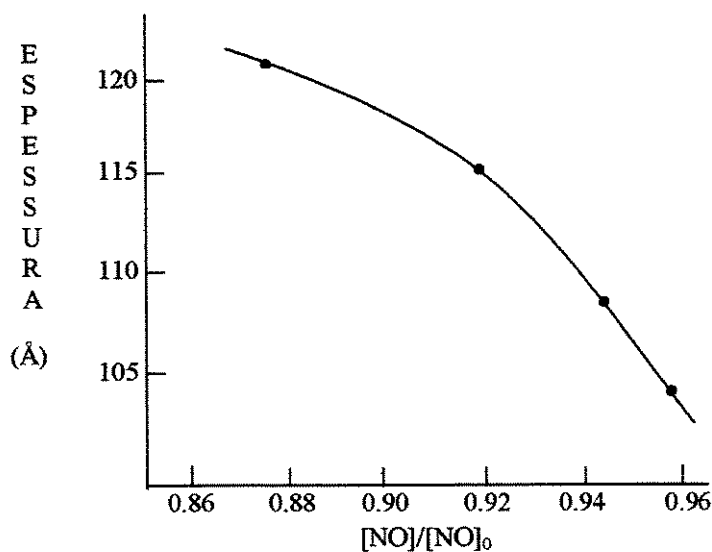


Figura 1.3 – Espessura do oxinitreto em função da concentração normalizada de NO. [NO]₀ é a concentração de oxinitreto formada inicialmente em temperatura ambiente.⁴⁵

Os filmes ultra-finos de SiO_2 deste trabalho foram obtidos pela ionização e dissociação do N_2O e $\text{N}_2\text{O}+\text{N}_2$ em campos de microondas de 2.45GHz de frequência e 600W de potência, dando origem a espécies iônicas do N, O e NO. As espécies iônicas que chegam à superfície do substrato, mantido a uma temperatura de 300°C, migram e se difundem formando ligações com o Si.

As ligações Si-N interfacial, com energia de ligação em 3.5eV, ocorrem preferencialmente em relação ao Si-O, com energia de ligação em 3.8eV. As ligações Si-N substituem as ligações Si-O tensionadas na interface Si-SiO₂, diminuindo o stress interfacial e formando uma interface oxinitretada SiO_xN_y .^{19,52,53}

A presença de N nos filmes ultra-finos de óxido pôde ser identificada pelas análises de espectrometria de fotoelétron de raios-x (XPS) e espectrometria de massa de íon secundário (SIMS).

1.3 - FILMES FINOS DE ÓXIDO/OXINITRETO DE SILÍCIO FORMADOS POR RPCVD A PARTIR DA IONIZAÇÃO DE N_2O COM SiH_4 COMO REAGENTE

O sistema RP montado para este trabalho permite tanto a obtenção de filmes finos por processos de oxidação/crescimento como por processos de deposição. A diferença entre esses processos está na utilização ou não de uma gás que reage com as espécies iônicas geradas pelo plasma.

Filmes finos de SiO_2 (>40Å) foram obtidos pela reação de N_2O , ionizado em campos de microondas, com SiH_4 injetado por um anel difusor fora da região de plasma. As espécies resultantes se depositam sobre a superfície do Si mantido à temperatura de 300°C.

A principal utilização dos filmes finos de SiO_2 depositados é como capa para sistemas de laser III-V, podendo ser utilizados também como máscara em deposições seletivas de metais e como barreira nos processos de dopagem.^{3,54,55}

A figura 1.4 mostra um esquema da estrutura InGaP em GaAs. O interesse nestas estruturas é analisar a composição de dopantes do plano crescido (protuberância).⁵⁵ Para isso aplica-se uma voltagem (V) e a resposta em corrente (I) é função dos portadores

presentes em cada camada. O SiO_2 funciona como capa para injeção de corrente, limitando-a a região de interesse.

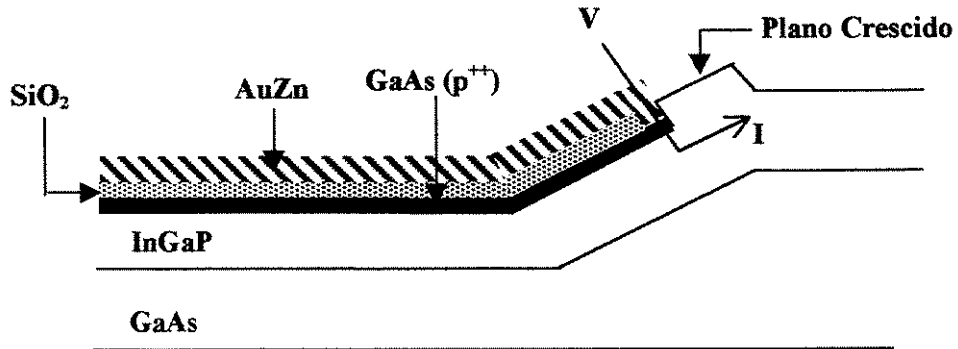
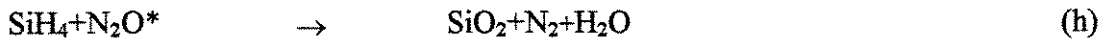
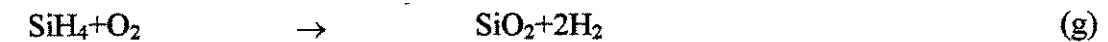


Figura 1.4 – Esquema da estrutura Au-Zn/InGaP/GaAs com SiO_2 como capa.

No processo de deposição, as espécies iônicas N, O e NO resultantes reagem com SiH_4 injetado por um anel difusor abaixo da região de plasma, quebrando suas moléculas e gerando precursores de SiO_2 .

Alguns modelos propostos para a interação do N_2O ionizado com SiH_4 envolvem as seguintes reações:⁵⁶⁻⁵⁸



onde por N_2O^* entende-se o produto de sua ionização e dissociação.

Espera-se a formação de H_2 como sub-produto na reação (g), dado que esta é uma molécula estável. A formação de H_2O na reação (h) deve ocorrer para concentrações mais altas de O_2 , ou seja, para maiores concentrações de N_2O em relação a SiH_4 . A formação de N_2 também é esperada dado que esta também é uma molécula estável. A reação (i) mostra a possibilidade de incorporação de H no Si, através do SiH_3 .

Nas três reações iniciais são criadas espécies reativas, SiO_2 , SiH_3 e OH , que podem reagir entre si e novamente com as espécies do plasma.

No processo de deposição foi utilizada uma relação em massa de 0.4% a 20% de N_2O para SiH_4 .

Conforme será visto posteriormente, nas análises de espectrometria de absorção de infra-vermelho (FTIR), estes filmes não apresentaram ligações Si-H.

CAPÍTULO 2 – DESCRIÇÃO DO EQUIPAMENTO

2.1 - MONTAGEM DO SISTEMA

O sistema de oxidação/deposição foi montado a partir de um equipamento de deposição RP/RTCVD (Remote Plasma/Rapid Thermal Chemical Vapor deposition) desenvolvido anteriormente.⁵⁹ As modificações foram feitas no intuito de aprimorar e ampliar as possibilidades de processamento e versatilidade do sistema.

A figura 2.1 mostra o esquema geral do sistema de oxidação.

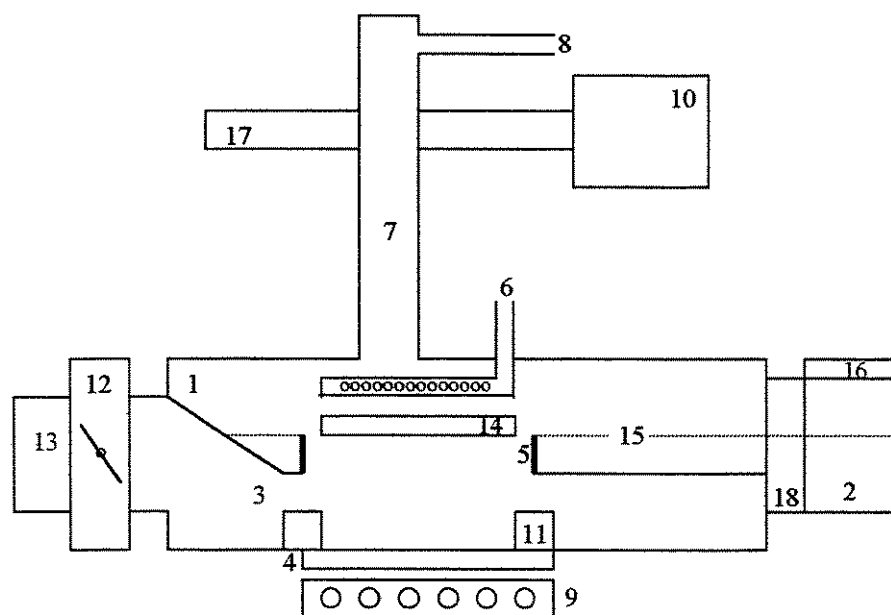


Figura 2.1 – Esquema do sistema “home-made” de plasma remoto para oxidação e deposição.

1. Interior da câmara
2. Antecâmara para carregamento da amostra
3. Saída de gases
4. Janela de quartzo

5. Cilindro colimador da radiação das lâmpadas
 6. Anel difusor para entrada de gás reagente
 7. Tubo de quartzo transversal ao guia de onda
 8. Entrada de gás a ser ionizado
 9. Banco de lâmpadas para aquecimento do substrato
 10. Gerador de microondas
 11. Anel de refrigeração da tampa inferior
 12. Válvula borboleta para controle de pressão
 13. Conexão para sistema de vácuo
 14. Suporte da amostra
 15. Trilhos para transporte da amostra
 16. Entrada para a antecâmara
 17. Guia de onda
 18. Válvula de isolamento da antecâmara.
- Câmara de reação (1)- Confeccionada em aço inox 304L, oferece uma alta resistência mecânica e principalmente baixa reatividade com os gases utilizados. Com relação a montagem original, ela apresenta-se invertida a fim de comportar o sistema de microondas pelo lado superior e o banco de lâmpadas por baixo.
 - Antecâmara (2) – Sua utilização permite menor contaminação da câmara, que não fica exposta ao ambiente durante o carregamento do substrato e pode ser mantida sempre em vácuo.
 - Saída de gases (3) – Apenas uma abertura lateral abaixo do porta-substrato foi mantida para o fluxo de saída dos gases. Esta configuração faz com que o fluxo dos reagentes atinja verticalmente o substrato, melhorando a uniformidade da distribuição dos gases sobre a amostra.
 - Janela de quartzo e cilindro colimador (4 e 5) – A janela de quartzo encontra-se no centro da tampa inferior permitindo a passagem da radiação do banco de lâmpadas para o interior da câmara. Acima da janela, voltado para dentro da câmara, encontra-se um cilindro de aço inox, com paredes internas polidas de modo a refletir a radiação das

lâmpadas para o substrato, aumentando assim a eficiência e a uniformidade de distribuição de calor.

- Anel difusor para entrada de gás reagente (6) - Permite a entrada dos gases não-ionizados que reagirão com os íons gerados pelo plasma. Confeccionado em tubo inox possui 140mm de diâmetro interno, com furos de 1mm de diâmetro distribuídos uniformemente em toda a sua extensão. Encontra-se acima da superfície do substrato e abaixo da região do plasma.
- Tubo de quartzo e entrada de gás (7 e 8) – O tubo está conectado à câmara transversalmente ao guia de onda. Na sua extremidade superior possui uma entrada de ¼” para a passagem do gás a ser ionizado pela fonte de microondas.
- Banco de lâmpadas para aquecimento do substrato (9) – Um conjunto de nove lâmpadas halógenas possuindo cada uma 1kW. O controle de temperatura é feito por controladores de potência tiristorizados, podendo-se chegar a uma temperatura de 400°C⁵⁹. A medida de temperatura é feita por um termopar do tipo K (Cromel-Alumel) fixado em uma amostra-referência situada na mesma região e nível que o substrato conectado a um termômetro digital.
- Sistema gerador de plasma por microondas (10) – Gerador de microondas de 2,45 GHz e 600W substituindo a antiga fonte de RF de 500Hz, no intuito de aumentar a taxa de ionização dos gases de processo.

O sistema gerador de plasma (figura 2.2) consiste de uma fonte de alta tensão (1), válvula tipo magnetron (2), circulador (3), carga casada (4), acoplador bidirecional (5), casador de impedância (6), guia de onda (7) e um curto móvel (8). Com exceção do circulador, carga casada e casador de impedância, todos os demais componentes foram projetados e construídos no Instituto Mauá de Tecnologia (IMT). A figura 2.2 fornece uma representação esquemática do sistema.

O gerador emite um sinal que incide no casador de impedância para o controle de potência. A parcela de sinal que por este é refletida retorna ao circulador, que a transfere para a carga casada, sendo dissipada sob a forma de calor. Desta forma, não ocorrem problemas com relação ao retorno de potência ao magnetron.

O acoplador bidirecional, conectado antes do casador de impedância, mede as potências incidente no gás e a refletida.

O curto móvel permite um ajuste do sinal de modo a aumentar sua eficiência.

O plasma é gerado no tubo de quartzo (9) que atravessa transversalmente o guia de ondas.

A refrigeração da fonte, magnetron, circulador e carga é feita com água gelada. As linhas de entrada/saída de água para a fonte e magnetron são ligadas independentemente entre si e diretamente no sistema de refrigeração, garantindo-se assim uma boa refrigeração durante todo o processo.

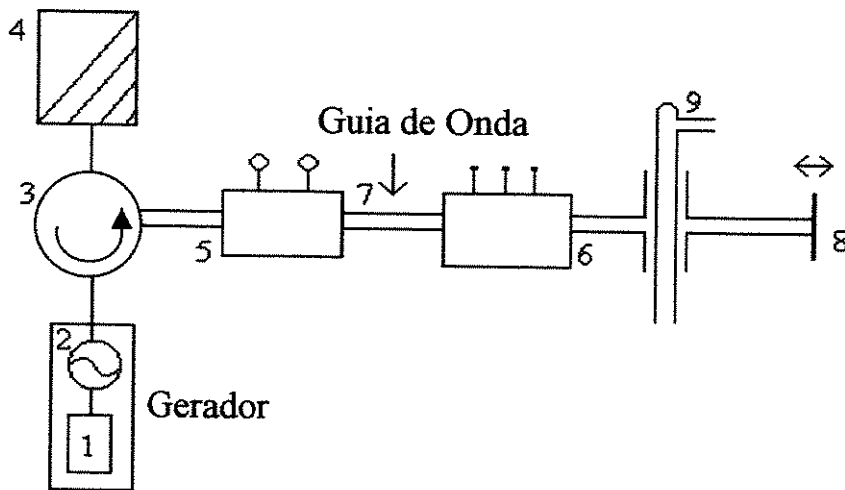


Figura 2.2 – Representação esquemática do sistema gerador de microondas.

(1) Fonte de Alta Tensão, (2) Válvula Magnetron, (3) Circulador, (4) Carga Casada, (5) Acoplador Bidirecional, (6) Casador de Impedância, (7) Guia de Onda, (8) Curto Móvel e (9) Tubo de Quartzo.

2.2 – TESTES PRELIMINARES

Alguns testes iniciais foram realizados no intuito de verificar eventuais problemas no sistema como fuga/vazamento de microondas e/ou super-aquecimento do sistema de refrigeração.

O procedimento inicial adotado foi a geração de plasma por ionização de N_2 , com os seguintes parâmetros:

- Fluxo de N_2 em 150sccm.
- Pressão de processo em 1Torr.

Com os devidos ajustes no casador de impedância e curto móvel, obteve-se uma condição de processo com uma potência incidente máxima de 0.8KW e potência refletida mínima de 0.2KW. Esses valores de potência refletida e incidente podem mudar conforme o gás a ser ionizado, variando entre 0.1KW mínima para a refletida e 0.9KW máxima para a incidente.

Durante o processo e nos seguintes não foi observado nenhum aquecimento do sistema que não fosse dentro dos padrões normais, ou seja, uma elevação de temperatura da secção transversal do guia de até 70°C.

Para a verificação de possível vazamento/fuga de microondas utilizou-se um medidor de microondas Model HI 1501 – Holaday Industries capaz de detectar uma densidade de potência de até 1mW/cm². Após todos os ajustes no sistema, nenhum vazamento foi detectado, tornando-o seguro e confiável desde que corretamente operado.

CAPÍTULO 3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 – INTRODUÇÃO

Filmes ultra-finos de óxido de silício (~5nm) foram crescidos pela ionização dos gases N_2O e $N_2O + N_2$. Estes gases foram ionizados por microondas de 2,45GHz, com ambiente de processo à pressão de 1, 3 e 4 Torr e com as amostras mantidas à temperatura de 300°C aquecidas pelo banco de lâmpadas halógenas. Filmes mais espessos de óxido de silício (>50 nm) também foram obtidos mas por processo de deposição sobre o Si. Esta deposição deu-se através da reação de N_2O ionizado com a silana (SiH_4 em 98% de Ar) injetada pelo anel difusor. Neste processo, as amostras também são aquecidas à temperatura de 300°C e a pressão é mantida em 1 Torr.

Os substratos de Si utilizados foram tipo-p, com resistividade $\rho=4.9-9.1\Omega.cm$ com orientação <100> e com uma área média de $25 \times 10^{-2} cm^2$.

3.2 – PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Inicialmente, todas as amostras foram submetidas ao seguinte procedimento de limpeza:

- 1) Buffer de HF por 30 segundos - para remoção de óxido nativo e contaminantes.
- 2) Lavagem em água D.I por 2 minutos.
- 3) Secagem das amostras com N_2 .

Os processos de oxidação e deposição deram-se a uma temperatura de 300°C. A oxidação ocorreu em um ambiente com pressão variando de 1 a 4 Torr. Os gases utilizados como fonte de oxigênio, bem como seus fluxos e tempo de processo estão descritos nas tabelas 3.1 e 3.2. A deposição por plasma de N_2O com SiH_4 ocorreu em um ambiente com pressão de 1 Torr e os demais parâmetros envolvidos neste processo estão descritos na tabela 3.3.

Foram produzidas, em média, quinze amostras por grupo, isto é, sob as mesmas condições de processo, sendo duas delas utilizadas para a fabricação de capacitores (para

medidas C-V e I-V) e as demais para medidas elipsométricas, medida de espessura por taxa de decaagem, FTIR, XPS e TEM.

Tabela 3.1 - Parâmetros de processo de oxidação utilizando N₂O como fonte de oxigênio.

Fluxo de N ₂ O (sccm)	Tempo de Oxidação (min)	Pressão (Torr)	Amostras	
150	30	1	G1	
		1	G2	
	50	1	G3	
		3	G3P3	
		4	G3P4	
	90	1	G4	
		3	G4P3	
		4	G4P4	
	300	50	1	G5
			3	G5P3
4			G5P4	
90		1	G6	
		3	G6P3	

Tabela 3.2 – Parâmetros de processo de oxidação utilizando $N_2O + N_2$ como fonte de oxigênio.

Fluxo de N_2O/N_2 (sccm)	Tempo de Oxidação (min)	Pressão (Torr)	Amostras
150/75	50	1	G7
		3	G7P3
150/150	50	1	G8
		3	G8P3
	90	1	G9
		3	G9P3
150/200	50	1	G10
300/300	50	1	G11
	90	1	G12
450/450	50	1	G13
		3	G13P3
	90	1	G14
		3	G14P3

Tabela 3.3 – Parâmetros de processo de deposição utilizando N₂O ionizado com SiH₄ como gás reagente.

Fluxo de N ₂ O/SiH ₄ (sccm)(%SiH ₄)(*)	Tempo de Crescimento(min)	Amostras
660/140 (0.4)	30	G15
460/140 (0.6)	30	G16
	40	G16a
	50	G16b
260/140 (1)	30	G17
150/75 (1)	30	G18
150/150 (2)	30	G19
150/225 (3)	30	G20
220/380 (3.5)	30	G21
140/260 (3.7)	30	G22
150/300 (4)	30	G23
70/330 (9.4)	30	G24
70/530 (15)	30	G25
70/730 (20)	30	G26

(*) Gás de SiH₄ em 98% de Ar.

CAPÍTULO 4 – CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ELÉTRICA DOS FILMES

4.1 – INTRODUÇÃO

A estrutura dos filmes de óxido e oxinitreto de silício foi caracterizada pelas técnicas de elipsometria, perfilometria, taxa de decapagem, microscopia eletrônica de transmissão (TEM), espectroscopia de absorção de infravermelho (FTIR), espectroscopia de fotoelétron de raios-X (XPS) e espectrometria de massa de íon secundário (SIMS). A caracterização elétrica foi obtida por medidas de capacitância versus tensão (C-V) e de corrente versus tensão (I-V) de estruturas Al/SiO₂/Si.

Para a caracterização elétrica foram fabricados capacitores de $2,25 \times 10^{-4} \text{cm}^2$, formando uma estrutura Al/SiO_x/Si.

As medidas C-V dos capacitores foram realizadas após cada etapa de sinterização, a cada 5 minutos, num tempo total de 30 minutos. Desta forma foi possível analisar o comportamento da densidade de carga efetiva com relação ao tempo de sinterização dos contatos de alumínio. As medidas I-V foram realizadas após o final da sinterização.

A figura 4.1 mostra um esquema das técnicas de medidas utilizadas na caracterização dos filmes obtidos por oxidação e deposição.

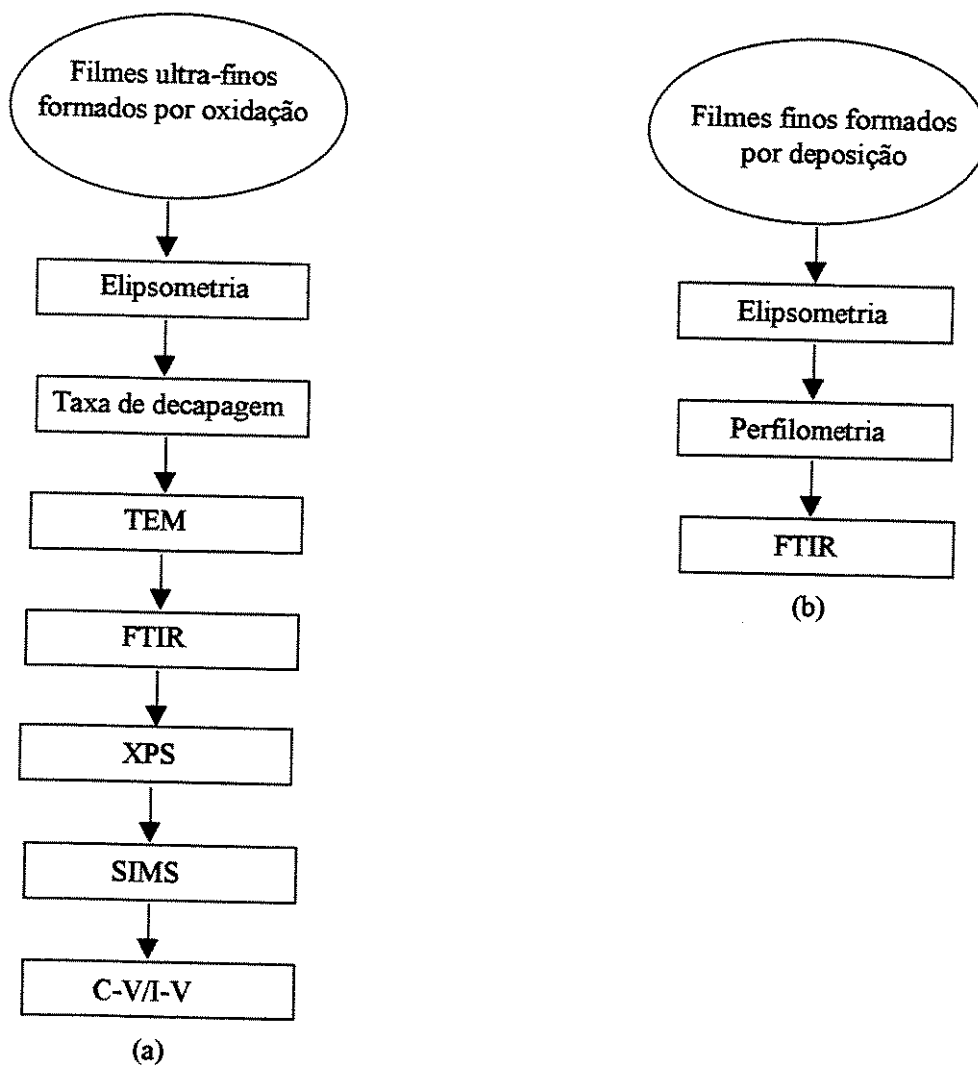


Figura 4.1 – Esquema das técnicas de medidas adotadas na caracterização estrutural e elétrica dos filmes formados por oxidação (a) e deposição (b).

4.2 – CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

4.2.1 – ELIPSOMETRIA

A elipsometria é uma técnica utilizada para determinar o índice de refração, o coeficiente de absorção e a espessura de um filme transparente de uma ou mais camadas e de um ou mais materiais sobre um substrato, a partir da mudança das características de polarização da luz refletida por sua superfície.⁶⁰

As medidas elipsométricas foram realizadas para a determinação das espessuras e índice de refração dos filmes. Utilizou-se um equipamento Rudolph, modelo Auto-EL NIR 3 de medida automática acoplado a um computador.⁶¹ As medidas podem ser executadas com comprimentos de onda λ de 546, 632, 803nm e com o ângulo de incidência de 70°. Para verificar a calibração do equipamento mede-se uma lâmina padrão com estrutura SiO₂/Si em que o óxido de silício tem espessura de 100nm e índice de refração de 1.462.

Para inicialização do processo é necessário o alinhamento do sistema óptico polarizador/analizador com a amostra e a introdução de parâmetros de entrada. As rotinas para os cálculos elipsométricos disponíveis no equipamento permitem utilizar vários parâmetros de entrada como a espessura e o índice de refração do filme, o comprimento de onda do feixe de luz incidente e o índice de refração do substrato. Para os filmes ultra-finos (<5nm) utilizou-se a rotina 11, na qual os parâmetros de entrada foram: espessura da ordem de 20nm, índice de refração do SiO₂ em 1.46 e comprimento de onda em 405 nm. Embora estas sejam as melhores condições para medidas de filmes ultra-finos, os valores obtidos encontram-se dentro de um erro de $\pm 100\%$ devido a limitações do equipamento para estas espessuras.⁶² Para filmes de espessuras maiores utilizou-se a rotina 12 onde apenas o valor da espessura da ordem de 50nm foi suficiente como parâmetro inicial para a determinação da espessura e do índice de refração.

A tabela 4.1 apresenta o resultado das medidas. Os valores indicados são as médias e variações dos valores medidos de cada três amostras por grupo.

Os filmes formados por deposição, G15 a G22, apresentaram um aumento de espessura com um aumento da concentração de SiH₄ (0.4 a 3.7%).

Tabela 4.1 - Valores médios de espessura e índice de refração dos filmes de SiO₂ formados por oxidação, amostras G1 a G12 e deposição, amostras G15 a G21 determinados por elipsometria.

Amostras	Espessura t_{ox} (nm)	Índice de Refração n_{ox}
G1	5.0±0.1	1.46 - fixo
G2	3.3±0.2	1.46 - fixo
G3	4.8±0.2	1.46 - fixo
G4	4.7±0.1	1.46 - fixo
G5	4.5±0.1	1.46 - fixo
G7	4.4±0.2	1.46 - fixo
G8	3.3±0.3	1.46 - fixo
G9	3.5±0.2	1.46 - fixo
G10	4.1±0.1	1.46 - fixo
G12	4.5±0.3	1.46 - fixo
G15	46.4±0.5	1.59±0.01
G16	55.9±2.0	1.46±0.01
G17	61.7±1.7	1.46±0.02
G18	75.7±2.2	1.70±0.01
G19	82.7±2.0	1.47±0.01
G21	114.2±1.0	1.45±0.02
G22	160.1±0.5	1.46±0.01

4.2.2 – PERFILOMETRIA E TAXA DE ATAQUE

A perfilometria fornece valores de espessura de filmes acima de 10nm (limite de resolução do equipamento) por uma diferença de altura na superfície do filme, fazendo-se necessária a formação de degraus na amostra.

Desta forma, as amostras sofreram o seguinte processo:

1. Aplicou-se, com o auxílio de uma pinça, linhas de fotoresiste (AZ5214) com espaçamento de 3mm ao longo da amostra.
2. Cura do fotoresiste por 3 minutos à temperatura de 118°C.
3. Remoção do filme de óxido não protegido pelas linhas de resiste em solução contendo HF e NH_4F , também chamada buffer de HF. Lavagem em água deionizada. O tempo de ataque do óxido fornecerá a taxa de ataque (nm/min).
4. Remoção das linhas de resiste com acetona e lavagem em água deionizada.

A figura 4.2 mostra a amostra final para análise perfilométrica.

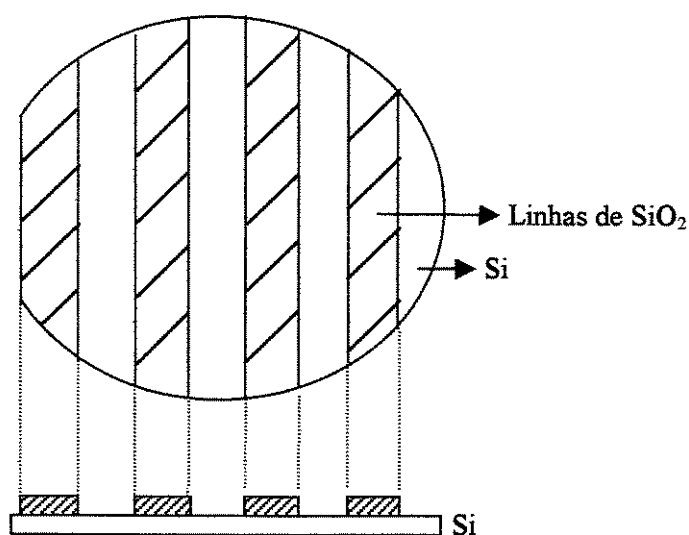


Figura 4.2 – Amostra preparada para medida de espessura por perfilometria.

A perfilometria consiste basicamente na medida de espessura por diferença de altura. Uma ponta de tungstênio de $12.5\mu\text{m}$ varre a superfície da amostra e um espectro com as diferenças de alturas encontradas é obtido. O equipamento utilizado foi um perfilômetro DEKTAK da Veeco-Sloan de 10nm de resolução.⁶³ Devido a esse limite de resolução, apenas os filmes finos formados por deposição ($>40\text{nm}$) puderam ser medidos.

A tabela 4.2 apresenta o resultado das medidas de espessura e a taxa de ataque dos filmes depositados. Os valores indicados são as médias dos valores obtidos em lâminas de Si de 3". Estes valores são da mesma ordem de grandeza ($>50\text{nm}$) dos valores obtidos por elipsometria.

Tabela 4.2 – Valores médios de espessura obtidos por perfilometria para lâminas de Si 3” com filmes de SiO₂ depositados e a taxa de ataque em buffer HF. Amostras G16, G18, G22 e G26.

Amostras	Valores médios - t _{ox} (nm)	Taxa de Ataque (nm/min)
G16	53.1±7.1	102.5±13.7
G18	82.4±5.2	98.2±6.2
G22	156.2±5.3	103.1±3.3
G26	182.1±3.2	110.2±1.8

A taxa de ataque é um indicativo da porosidade do filme. Um dos fatores que causam porosidade é a presença de H, levando a altas taxas de ataque.³ Os óxidos térmicos, com uma taxa de ataque de 100nm/min em solução buffer HF (em temperatura ambiente), são usados como referência por apresentarem baixa porosidade. Usando este valor como referência, pode-se dizer que os filmes depositados no sistema RP (taxa de ataque em torno de 100 nm/min) não apresentam porosidade elevada, o que indica uma baixa incorporação de H.

4.2.3 –MEDIDAS DE ESPESSURA POR TAXA DE DECAPAGEM

Esta técnica envolve o óxido térmico como referência e foi empregada somente na medida dos filmes ultra-finos de óxido de silício dado que as medidas elipsométricas para estes filmes estão sujeitas a um erro de +/- 100%.

O óxido térmico foi obtido a partir da oxidação de uma lâmina de Si 3” em forno RTO em ambiente contendo O₂ à 1000°C. Sua espessura foi medida no perfilômetro usando uma região previamente definida (área de 1mm²) a fim de se evitar erros com relação a pequenas diferenças de espessura entre diferentes regiões da lâmina. Esta região é determinada por marca de fotorresiste (área de 1mm²), seguido do ataque do restante do óxido em buffer HF não-diluído e a posterior remoção do fotorresiste em acetona, restando apenas uma pequena região com óxido (~área de 1mm²).

A espessura encontrada para o óxido térmico foi de 70nm±0.3nm.

O óxido térmico foi então removido com solução buffer HF diluída em 1 para 50 de água deionizada (em temperatura ambiente); a total remoção pôde ser visualizada pela não-

aderência do buffer HF no Si (solução não molha o Si). O tempo para a completa remoção foi de 12 minutos e 9 segundos, resultando em uma taxa de 5.76 nm/min.

Os óxidos das amostras dos grupos G3 e G8 foram totalmente removidos em solução buffer HF diluída em 1 para 50 de água deionizada e os tempos cronometrados. Com a taxa obtida para o óxido de referência pôde-se calcular a espessura para estas amostras.

A tabela 4.3 resume os dados obtidos para os filmes ultra-finos obtidos por oxidação em plasma de N_2O e N_2O+N_2 .

Tabela 4.3 – Valores de espessura por taxa de decapagem dos filmes ultra-finos formados por oxidação em plasma de N_2O e N_2O+N_2 .

Amostras	Espessura do óxido (nm) - valores médios
G1	4.37±0.02
G2	4.62±0.02
G3	4.51±0.01
G3P3	4.43±0.01
G3P4	3.96±0.02
G4	4.7±0.01
G4P3	4.53±0.01
G4P4	4.19±0.02
G5	5.12±0.01
G5P3	4.87±0.01
G5P4	4.35±0.01
G7	3.97±0.01
G7P3	3.56±0.01
G8	3.26±0.02
G8P3	3.53±0.02
G9	3.62±0.02
G9P3	3.47±0.01
G10	3.86±0.01
G12	4.22±0.02

Estes valores indicam a mesma faixa dos valores obtidos por elipsometria.

4.2.4 – MEDIDAS DE ESPESSURA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO - TEM

Para a medida de espessura por TEM, as amostras sofreram o seguinte processo:

1. Clivagem da amostra em duas partes de 2 mm de largura, as quais são coladas com resina, com as faces de interesse voltada para o centro.
2. Polimerização da resina à 130°C.
3. Encapsulamento da amostra-sanduíche em um cilindro para processo de corte e polimento.
4. Corte transversal das amostras (400µm de espessura) com disco de diamante.
5. Desbaste de 200µm na espessura da amostra por polimento manual com lixa 1000. Nesta etapa as amostras são presas à um suporte especial que permite controlar a espessura a ser removida. Polimento final com pó de alumina (0.3µm) desbastando 10µm
6. Polimento manual com lixa 1000 da face não-polida. Aqui, a amostra também é presa no suporte que permite controle da espessura. Espessura final da amostra em 80-100µm.
7. Polimento esférico (Dimple Grinde) para desbaste de 70µm.
8. *Ion-milling* da amostra na região mais fina.

Um esquema da amostra final para análise por transmissão pode ser visualizada na figura 4.3.

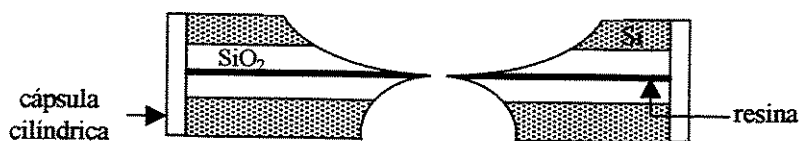


Figura 4.3 – Esquema da amostra-final para análise por microscopia eletrônica de transmissão.

A microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica analítica de alta magnificação comumente utilizada para caracterização estrutural e composicional de materiais. ⁶⁰

Ela faz uso de um feixe de elétrons de alta energia incidindo e atravessando um material em análise. Da interação dessa radiação ionizante com a matéria resultam sinais secundários com informações sobre a estrutura e a composição química do material.

A microscopia eletrônica de transmissão baseia-se no fato de que é possível focalizar elétrons. Isto implica na produção de campos eletrostáticos ou magnéticos, com lentes eletrostáticas ou magnéticas, capazes de agrupar os elétrons que saem em diferentes direções, em um único ponto.

A figura 4.4 apresenta um esquema de um microscópio de transmissão com um conjunto de lentes magnéticas para a focalização dos elétrons em um dado ponto. Suas partes principais são: fonte de elétrons com uma fonte de alta potência, linha de vácuo ao longo do percurso dos elétrons de modo a aumentar o livre caminho médio dos elétrons e uma tela fluorescente para visualização da imagem. A fonte de elétrons pode ser um filamento de tungstênio (W), que permite uma magnificação de até 100.000 vezes ou um filamento de hexaborato de lantânio (LaB_6) para magnificações maiores.

O equipamento utilizado para a análise estrutural dos filme ultra-finos de SiO_2 foi um JEM 3010 com canhão termoiônico com filamento de LaB_6 , tensão de aceleração de 300KeV e corrente de feixe de $70\mu\text{A}$. O eixo óptico inclui lentes magnéticas para convergência/alinhamento do feixe e condensadores fornecendo uma magnificação de até 600 K vezes. A pressão do sistema é mantida abaixo de 2×10^{-5} Torr. A imagem resultante pode ser visualizada na tela do computador ou em uma câmera CCD (Gatan MSC794) que está acoplada ao sistema.

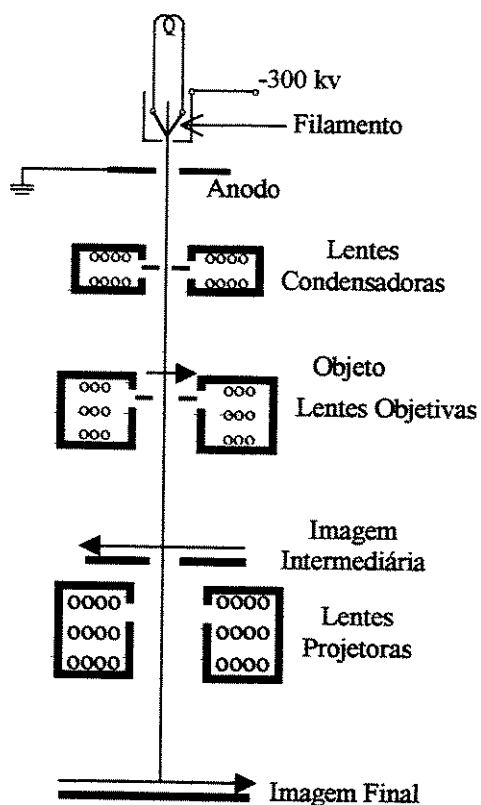


Figura 4.4 – Esquema simplificado de um microscópio eletrônico de transmissão – TEM.

A figura 4.5 apresenta a imagem da estrutura $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{Si}$ do grupo G5 com uma magnificação de 200K (a) e 500K (b). Observa-se a presença de duas camadas resultando em uma espessura total de 5.5nm.

A figura 4.6 apresenta a imagem da estrutura $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{Si}$ do grupo G8 com uma magnificação de 200K (a) e 500K (b). A espessura média total das duas camadas presentes é de 3.0nm o que está de acordo com as espessuras encontradas por elipsometria e taxa de decapagem.

Em ambas as micrografias (figuras 4.5 e 4.6), pode-se observar uma interface $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{Si}$ de baixa rugosidade, indicativo de excelente conformidade entre o óxido, oxinitreto e o Si.

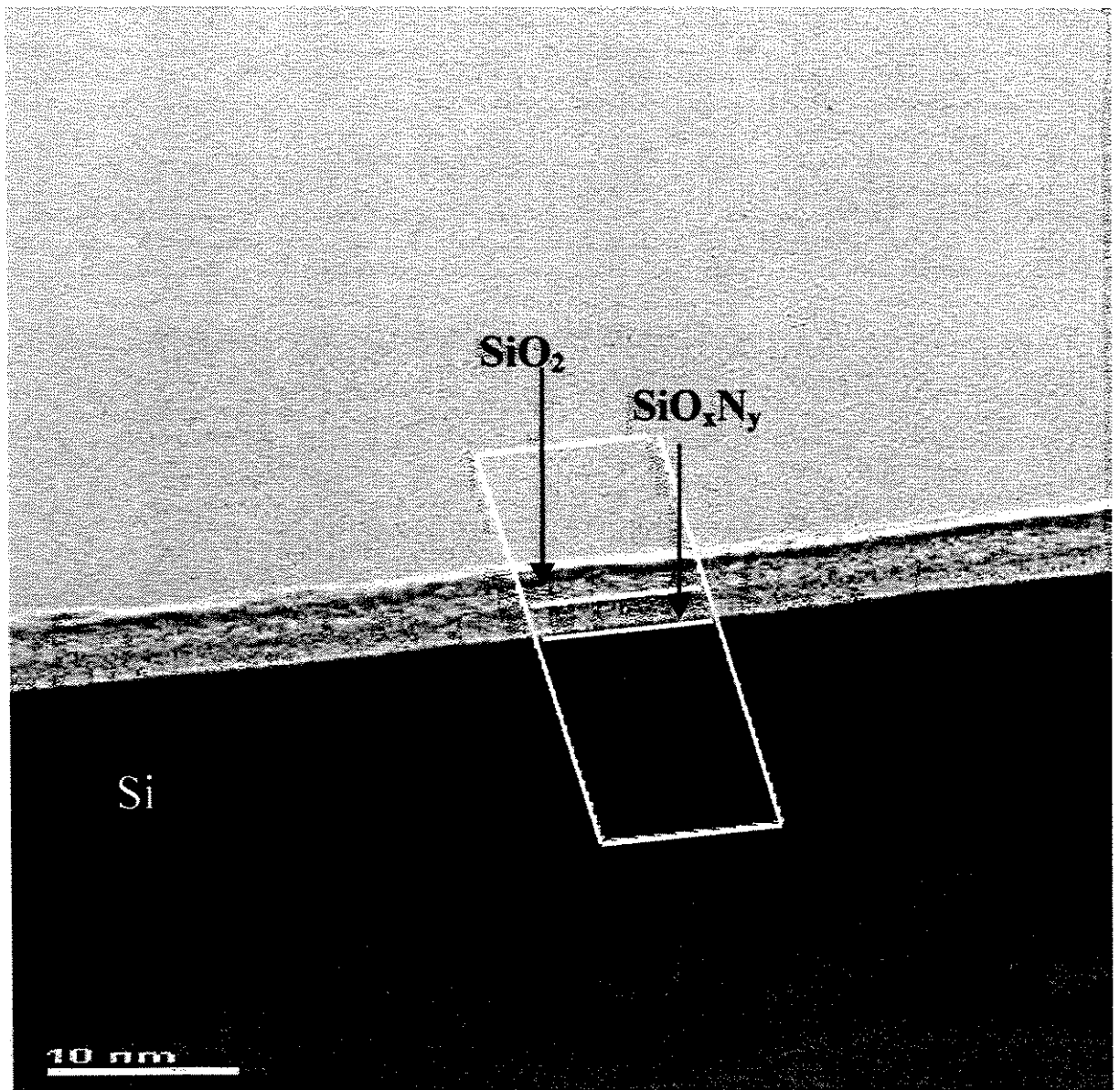


Figura 4.5 (a) - Imagem da estrutura SiO₂/SiO_xN_y/Si do grupo G5 com uma magnificação de 200K
Espessura total do filme em 5.5nm

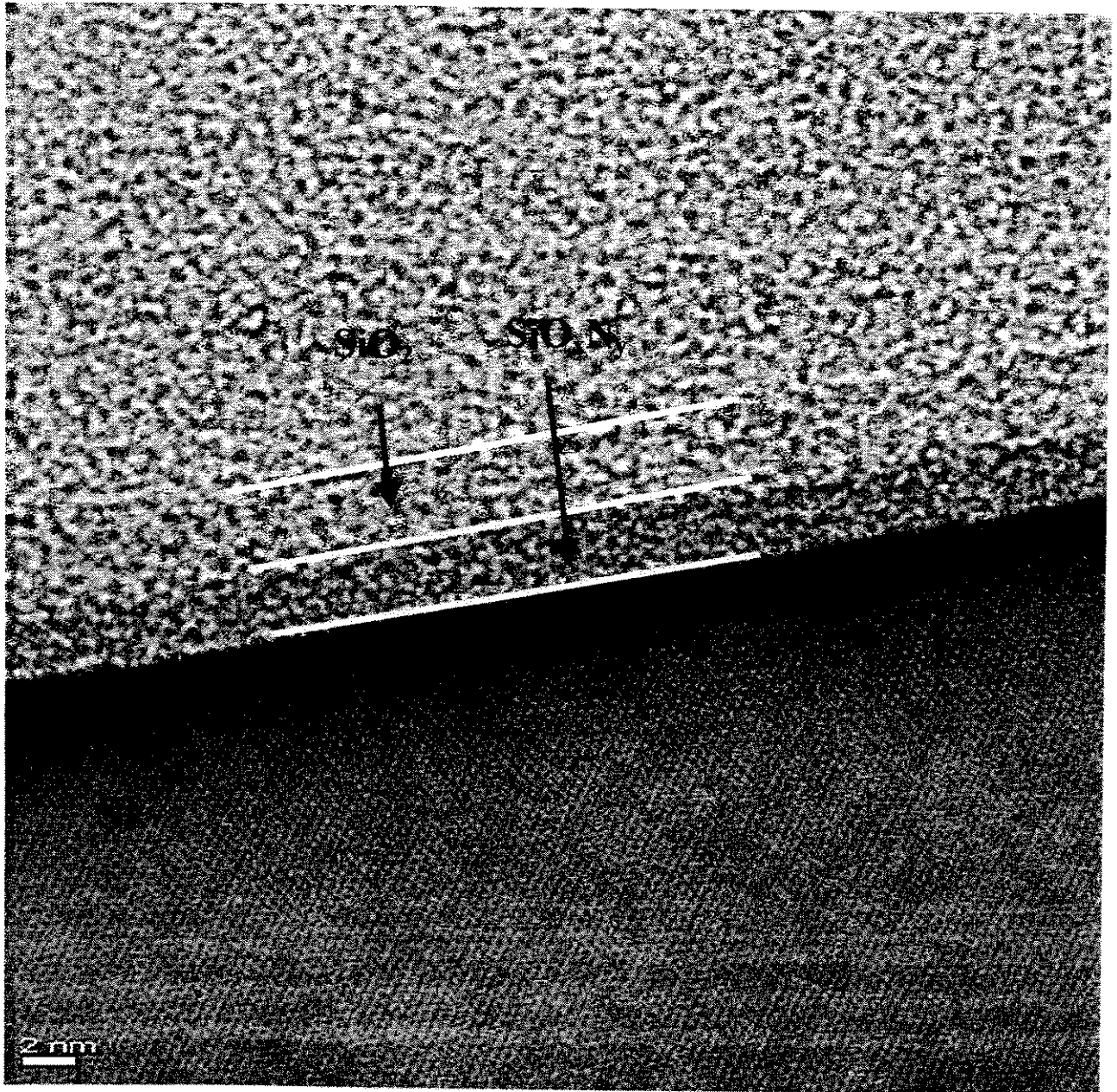


Figura 4.5 (b) - Imagem da estrutura $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{Si}$ do grupo G5 com uma magnificação de 500K.
Espessura total do filme em 5.5nm

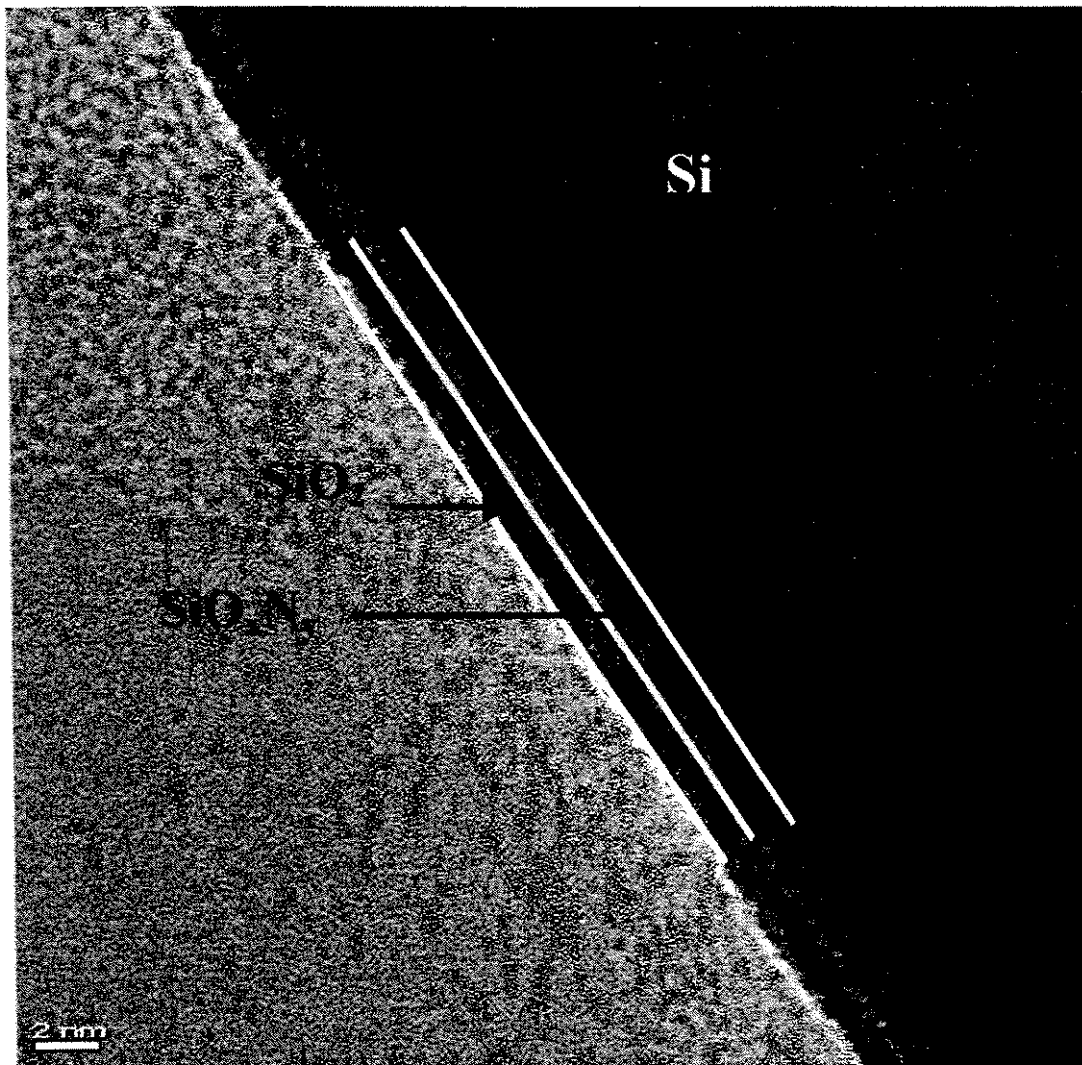


Figura 4.6 (a) - Imagem da estrutura $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{Si}$ do grupo G8 com uma magnificação de 200K.

Espessura total do filme em 3.0nm.

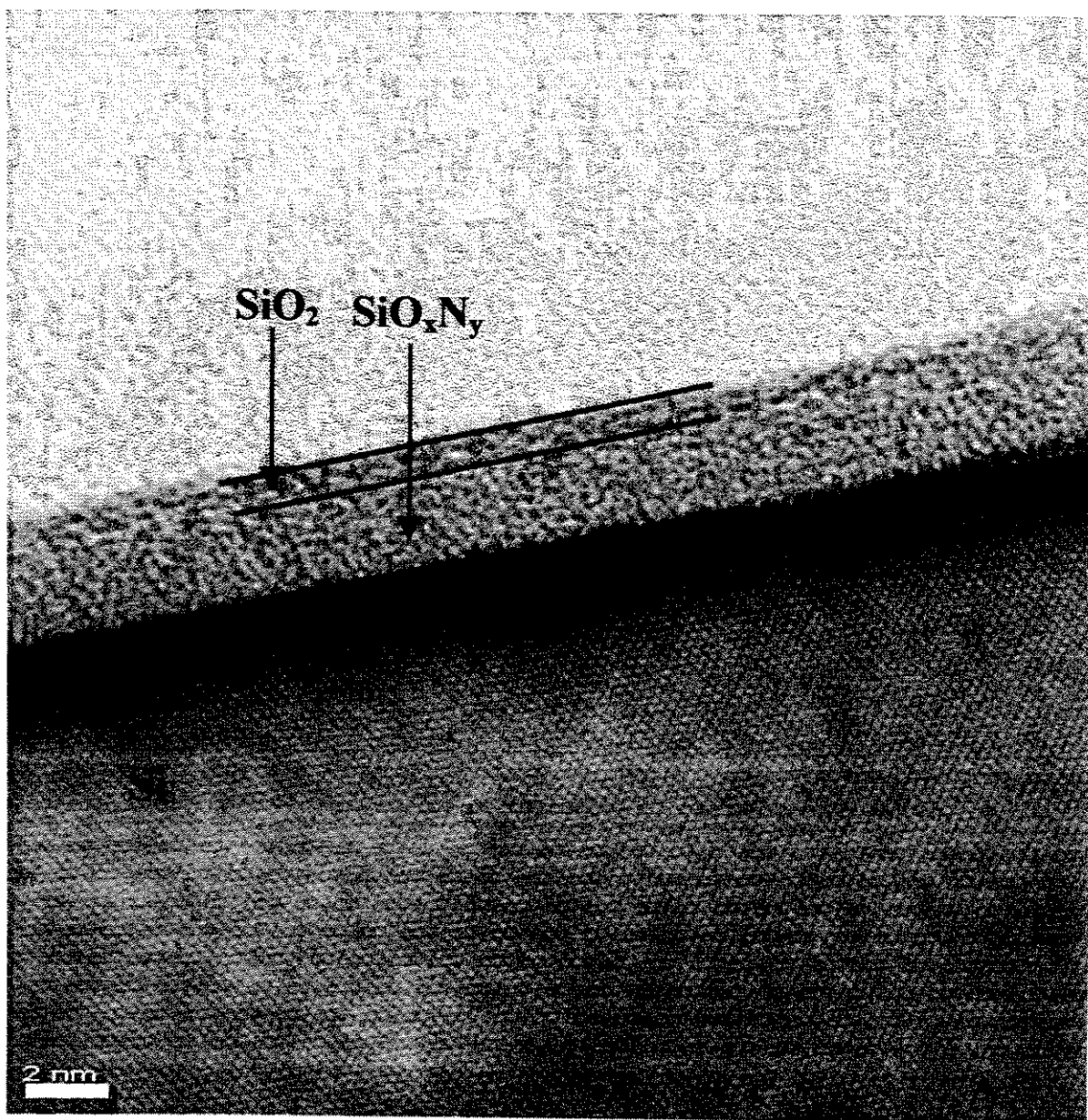


Figura 4.6 (6) - Imagem da estrutura $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{Si}$ do grupo G8 com uma magnificação de 500K.
Espessura total do filme em 3.0nm.

4.2.5 - MEDIDAS DE ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO DE INFRA-VERMELHO - FTIR

A espectrometria de absorção de infra-vermelho é uma técnica que permite analisar as ligações químicas existentes em uma amostra. As ligações dos átomos que formam as moléculas possuem frequências específicas de vibração que variam de acordo com a estrutura, a composição e o modo de vibração.⁶⁰

Uma molécula absorverá energia sempre que a frequência da radiação incidente se igualar a frequência de vibração natural da sua ligação química. O movimento vibracional ou rotacional desta ligação causa uma variação do momento dipolar da molécula. O momento dipolar é determinado pela posição relativa dos centros de gravidade das cargas elétricas, positiva e negativa, em cada modo de vibração. A absorção da energia radiante nas frequências de vibração, dependendo da vibração, permite estabelecer um campo elétrico oscilante. A intensidade da banda de absorção IR é proporcional ao quadrado da velocidade de variação do momento dipolar em relação à distância dos átomos.⁶⁴⁻⁶⁶

Nem sempre se obtém um pico de absorção para cada modo vibracional. O número de picos pode ser menor do que os números de modos de vibração existentes devido à energia quase idêntica das vibrações, à simetria da vibração, que não provoca a variação do momento dipolar e ao acoplamento e combinações de vibrações.

A partir de um feixe de radiação monocromática infravermelha produz-se, com um conjunto de espelhos e um divisor de feixe, um padrão de interferência com sucessivas interferências destrutivas e construtivas. Parte desta radiação passa pela amostra. O sinal resultante da amostra passa por um detector e com um computador acoplado ao equipamento estabelece-se automaticamente a transformada de Fourier do espectro.⁶⁶

As ligações químicas presentes nos filmes de SiO₂ obtidos e a eventual incorporação de sub-produtos como H foram determinadas pela análise de absorção do infra-vermelho, executada em um espectrômetro do tipo FTIR ("Fourier Transform Infra-Red"), modelo BIO-RAD FTS-40, com fonte de laser He-Ne. Esse equipamento permite que as medidas sejam executadas em uma câmara com ambiente inerte (nitrogênio), minimizando-se a detecção de ligação das moléculas de H₂O e CO₂ presentes no meio ambiente, que podem indicar a falsa presença de hidrogênio e de carbono nos filmes. É um

método direto e não-destrutivo de medida com uma precisão de 0.01cm^{-1} com radiação de laser He-Ne.

A figura 4.7 apresenta o típico espectro FTIR de óxido térmico estequiométrico de silício (SiO_2). Este espectro apresenta os três picos principais de absorção que ocorrem em torno de 1075 cm^{-1} , 800 cm^{-1} e 450 cm^{-1} correspondendo aos modos de vibração transversal “stretching” (TO_3), “bending” (TO_2) e “rocking” (TO_1) e o quarto pico em 1254 cm^{-1} correspondente ao modo de ressonância óptica longitudinal.^{6, 67, 68}

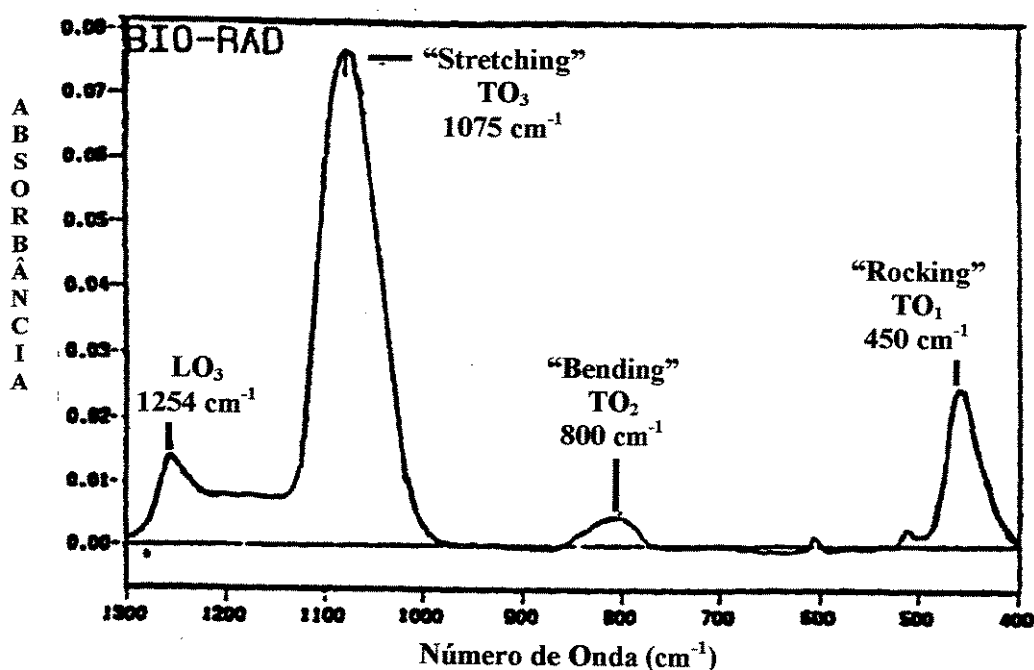


Figura 4.7 – Espectro do SiO_2 térmico

As vibrações de ligações similares unidas por um átomo comum, como no caso da molécula do SiO_2 (Si-O-Si), normalmente produzem bandas de absorção devido aos movimentos simétricos e assimétricos de vibrações de estiramento (“stretching”) dos átomos na direção da ligação. No estiramento simétrico os átomos de Si se afastam e se aproximam mantendo distâncias iguais do átomo central de O, portanto alterando a distância entre os átomos sem alterar o ângulo de valência (figura 4.8(a)). Portanto não ocorre variação do momento polar e a vibração não é detectada pelo IR. No estiramento

na vizinhança e isto altera a frequência de vibração “stretching” do Si-O-Si; a ligação está em baixa tensão e o pico de absorção correspondente aparece abaixo de 1075 cm^{-1} . Para o SiO_x com $x > 2$, ocorre um deslocamento do pico correspondente ao modo “stretching” acima de 1075 cm^{-1} , resultado de um elevado tensionamento nas ligações Si-O-Si.⁶⁸

A presença de N no ambiente de oxidação pode resultar na sua incorporação em ligações Si-N-O. Dependendo da concentração, C_N , o N pode diminuir as tensões existentes em ligações Si-O ($C_N \leq 4\%$) ou resultar em uma tensão compressiva para concentrações maiores ($C_N > 4\%$). O pico de absorção correspondente ao modo de vibração do SiN_xO_y aparece entre 800 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} , dependendo da composição. Ligações Si-N são caracterizadas pelo modo de vibração “stretching”. O modo de absorção principal ocorre em torno de 830 cm^{-1} para vibrações do N em ligação tetraédrica com o Si; pico de absorção em 1000 cm^{-1} é atribuído a vibração do N ligado trigonalmente ao Si.⁶⁹⁻⁷¹

Existem, ainda, algumas características relacionadas ao modo “stretching” do Si-O. No modo “stretching” os átomos adjacentes de O se movimentam em fase; o movimento fora de fase desses átomos pode ser caracterizado pelo modo TO_4 com pico de absorção entre 1200 e 1170 cm^{-1} .⁷⁰

Os modos de vibração “bending” e “rocking” das ligações Si-O são menos sensíveis às variações estruturais.^{67,69}

A figura 4.9 mostra o espectro característico das amostras dos grupos G3, G4 e G5. A figura mostra o comprimento de onda de absorção relacionado às ligações Si-O em 1067 cm^{-1} , correspondendo ao modo “stretching”. Este valor, quando comparado ao espectro do óxido térmico, apresenta um deslocamento de 8 cm^{-1} abaixo de 1075 cm^{-1} , indicando um baixo grau de tensão na interface Si/SiO_x. Ligações Si-N-O podem ser identificadas em banda de absorção entre 950 e 1000 cm^{-1} . O pico em 606.4 cm^{-1} corresponde a ligações Si-Si.⁶⁹⁻⁷²

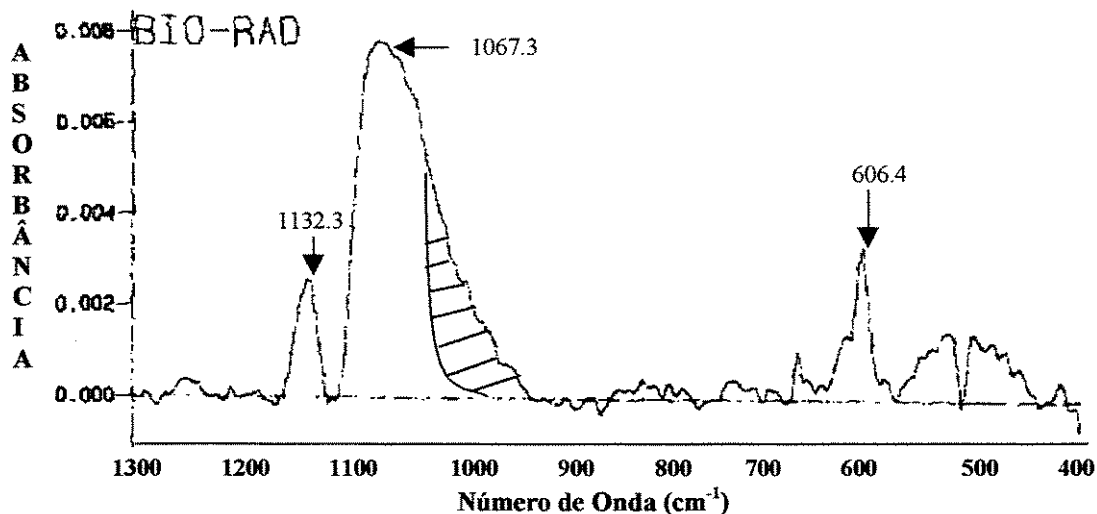


Figura 4.9 - Espectro de FTIR de filme de SiO_x formado por oxidação por plasma de N_2O – Grupo G3, G4 e G5.

De um modo geral, a obtenção dos espectros FTIR para filmes ultra-finos envolve um elevado grau de dificuldade, devido ao limite do equipamento (5nm) encontrar-se dentro da faixa da medida desejada. A figura 4.10 apresenta os espectros FTIR de uma amostra-referência de Si com óxido nativo e de uma amostra formada pelo processo RPO. Pode-se observar que ambas são muito semelhantes. A espessura de um óxido nativo encontra-se na faixa de 3nm; os picos de absorção da amostra por RPO e da referência são coincidentes e de amplitude semelhante, indicando a mesma ordem de grandeza para a espessura.

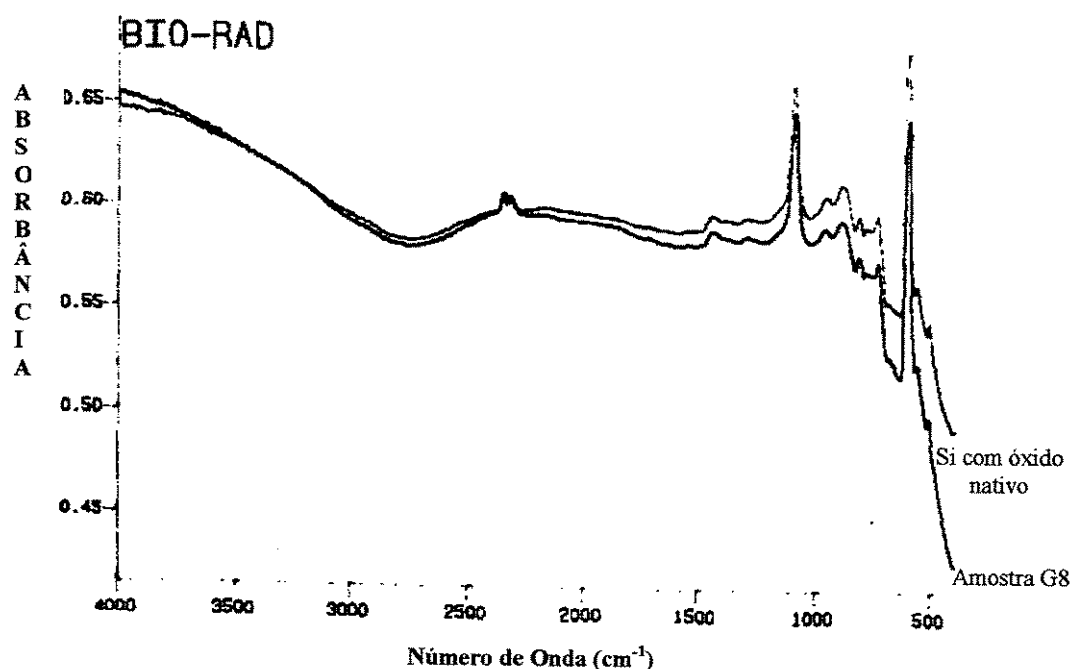


Figura 4.10 – Espectro FTIR de Si com óxido nativo e amostra formada por RPO (G8).

A tabela 4.4 apresenta os números de onda de absorção correspondentes às ligações Si-O (modo “stretching”) de amostras submetidas a oxidação com pressão de processo variando entre 1, 3 e 4 Torr e a variação na estequiometria de SiO_x correspondente aos picos de absorção.⁶⁸

Tabela 4.4 – Variação do número de onda de absorção e absorbância referente à ligação Si-O (modo “stretching”) para diferentes pressões de processo de oxidação por plasma de N_2O e respectivos valores para x na composição do SiO_x .⁶⁸

Amostras	Pressão (Torr)	Número de onda (cm^{-1})	SiO_x – valores de x	Absorbância
G3,G4,G5	1	1062-1065-1067	$1.75 < x < 1.85$	0.003 - 0.004 - 0.005
G3P3,G4P3,G5P3	3	1071-1073-1075	$x: 1.95 - 2.0$	0.002 - 0.002 - 0.003
G3P4,G4P4,G5P4	4	1100-1102-1107	$x > 2$	0.001 - 0.001 - 0.002

A figura 4.11 mostra o espectro FTIR característico dos grupos de amostras oxidadas em plasma de N_2O com pressão de processo de 3 Torr. Pode-se identificar o pico

característico da ligação Si-O em modo “stretching” em torno de 1074 cm^{-1} correspondente a uma composição de SiO_x em $x \sim 2$ (óxido estequiométrico). Ligações Si-N-O podem ser identificadas em uma banda de absorção entre 950 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} . O pico de absorção em torno de 517 cm^{-1} corresponde à ligações Si-Si.

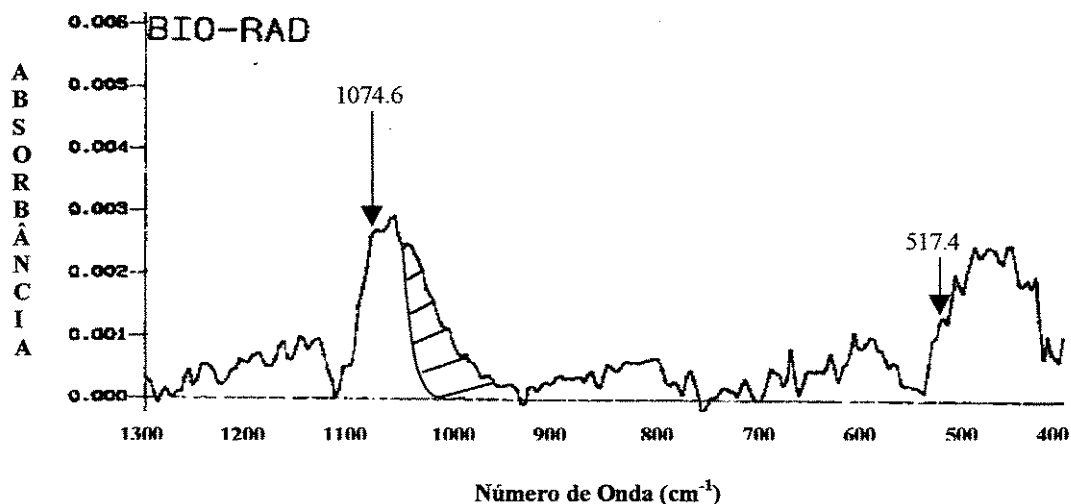


Figura 4.11 – Espectro FTIR característico de amostras oxidadas em plasma de N_2O a pressão de 3 Torr – G5P3

A figura 4.12 apresenta o espectro característico para as amostras dos grupos G7, G8 e G9 oxidadas por plasma de $\text{N}_2\text{O}+\text{N}_2$. Este espectro mostra os picos de absorção em 1105 e 1220 cm^{-1} correspondentes às ligações Si-O. A presença de N pode ser identificada na banda de absorção entre 1000 e 1050 cm^{-1} correspondente à ligações Si-N-O. Os picos em 607 cm^{-1} e 512 cm^{-1} correspondem à ligações Si-Si.

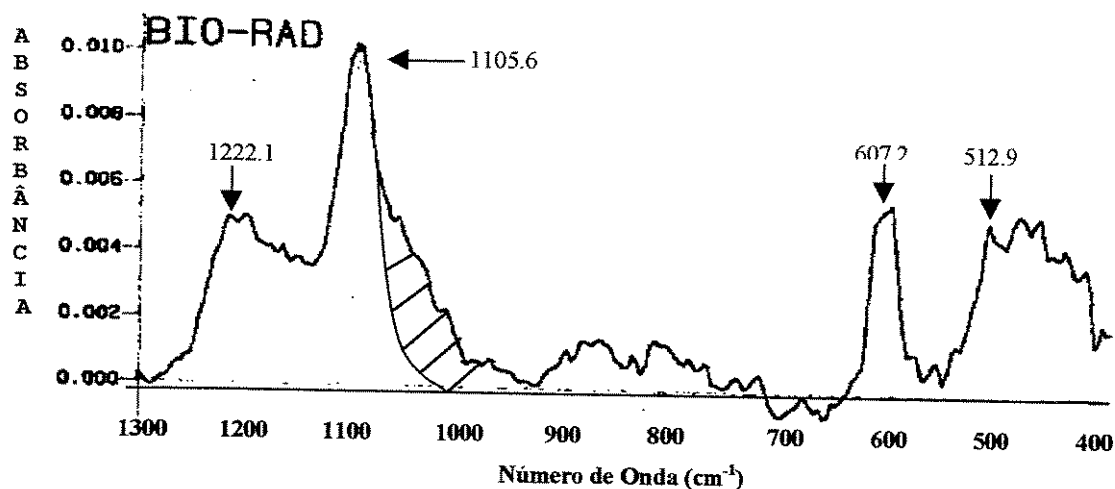


Figura 4.12 – Espectro FTIR característico de amostras oxidadas plasma de N_2O+N_2 – G7,G8 e G9

A tabela 4.5 apresenta os valores médios dos números de onda de absorção das ligações Si-O com relação a diferentes pressões de processo de oxidação por plasma de N_2O+N_2 .

Tabela 4.5 – Variação do número de onda de absorção referente à ligação Si-O (modo “stretching”) para diferentes pressões de processo de oxidação por plasma de N_2O+N_2 .⁶⁸

Amostras	Pressão (Torr)	Número de onda (cm^{-1})	Absorbância
G7,G8,G9	1	1102-1103-1105	0.005-0.007-0.005
G7P3,G8P3,G9P3	3	1106-1107-1110	0.006-0.006-0.006

As ligações químicas presentes nos filmes de SiO_2 por deposição em plasma de N_2O reagindo com SiH_4 podem ser identificadas nos espectros das figuras 4.13 e 4.14. A figura 4.13 apresenta o espectro característico das amostras dos grupos G15, G16, G18, G19, G20 e G23 dos filmes depositados com até 4% de SiH_4 . Observa-se os picos em 1064, 788 e $450cm^{-1}$ indicando ligações Si-O em modo “stretching”, “bending” e “rocking” respectivamente. A ligação Si-Si pode ser identificada em $581 cm^{-1}$. A incorporação de N

ao filme foi identificada pela presença de ligações Si-N em 812 cm^{-1} . O pico em 1237 cm^{-1} indica boa qualidade estrutural do filme.

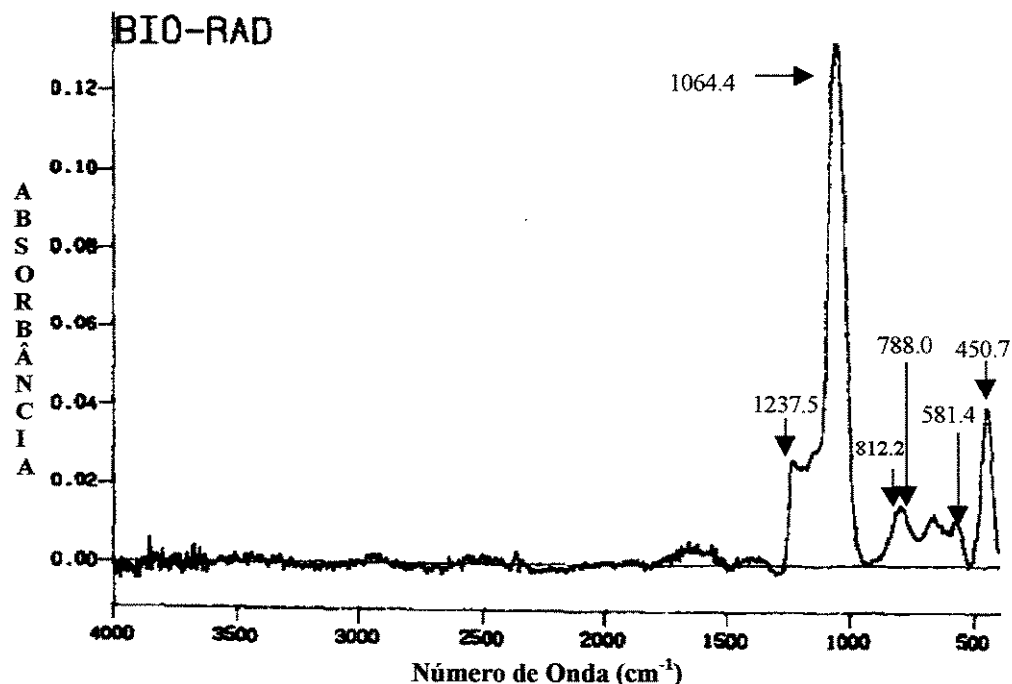


Figura 4.13 – Espectro FTIR característico de amostras dos grupos G15, G16, G18, G19, G20 e G23 dos filmes depositados com até 4% de SiH_4 .

A figura 4.14 apresenta o espectro característico das amostras dos grupos G24, G25 e G26 dos filmes depositados com SiH_4 acima de 9% em relação ao N_2O . Observa-se os picos correspondentes as ligações Si-O em 1063 , 804 e 452 cm^{-1} dos modos “stretching”, “bending” e “rocking” respectivamente.^{68-70,73} A presença de ligações Si-N-O pode ser identificada em 812 cm^{-1} . O pico em 1240 cm^{-1} indica boa qualidade estrutural do filme formado. Em ambos os espectros, observa-se entre 2000 e 2500 cm^{-1} um pico de baixa absorbância devido a gás residual na câmara de medida (CO_2).

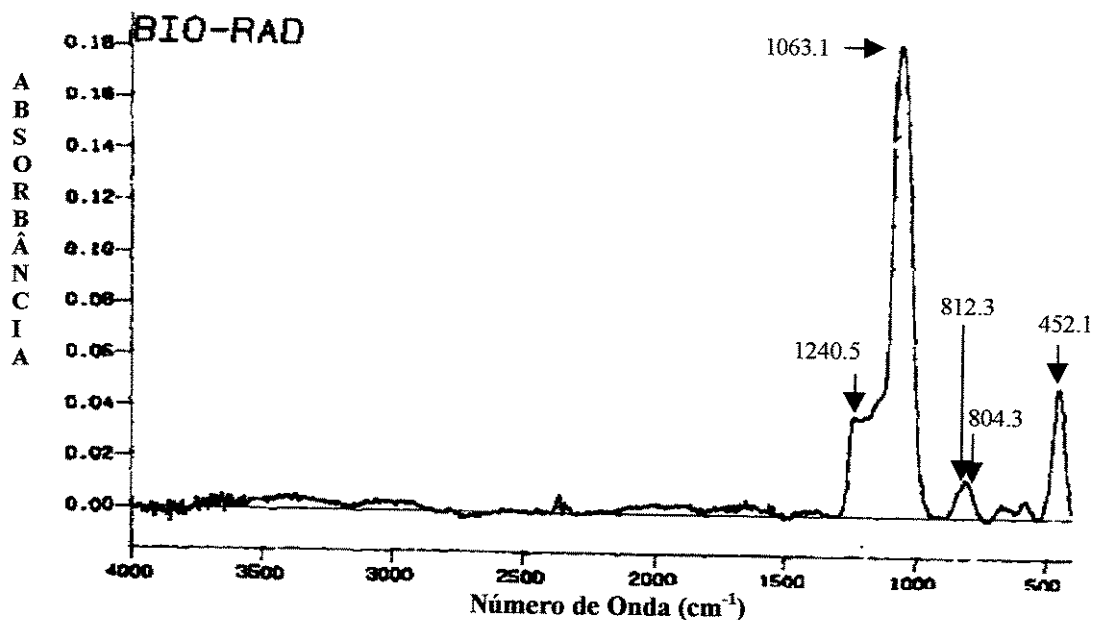


Figura 4.14 - Espectro FTIR característico das amostras dos grupos G24, G25 e G26 dos filmes depositados com SiH_4 acima de 9% em relação ao N_2O

A tabela 4.6 apresenta os valores médios da absorvância correspondentes às ligações Si-O em modo “stretching” para as amostras dos grupos G15, G16, G18, G19, G20, G23, G24 G25 e G26 e as respectivas concentrações de SiH_4 envolvidas na deposição.

Tabela 4.6 – Variação da absorvância referente à ligações Si-O em modo “stretching” para as amostras submetidas a processo RPCVD e as respectivas concentrações de SiH_4 .

Amostras	% de SiH_4	Absorvância
G15	0.4	0.055
G16	0.6	0.056
G18	1	0.062
G19	2	0.078
G20	3	0.101
G23	4	0.133
G24	9.4	0.182
G25	15	0.287
G26	20	0.367

Estes valores de absorvância indicam um aumento na espessura do filme com o aumento da concentração de SiH_4 na reação.

4.2.6 - MEDIDAS DE ESPECTROMETRIA DE FOTOELÉTRON DE RAIO-X – XPS

A determinação da composição é provavelmente o aspecto mais fundamental na caracterização de um filme fino. Dependendo da técnica utilizada pode-se determinar a estequiometria do filme, a concentração e o tipo de impurezas presentes.

A técnica de espectrometria de emissão de fotoelétron de raios-x (XPS) é uma técnica não-destrutiva para análise superficial (3nm), capaz de detectar uma fração de monocamada. Em XPS, a superfície da amostra é irradiada por um feixe de raios-x que causa a ejeção de elétrons de valência. Uma vez que a energia incidente seja bem definida pode-se calcular através do princípio de conservação de energia, $E_k = hv - E_B - \Delta\phi$, sendo E_k a energia cinética do elétron emitido, hv a energia do fóton, $\Delta\phi$ a diferença de função trabalho entre a amostra e o espectrômetro e E_B a energia de ligação dos fotoelétrons emitidos. A técnica XPS pode ser usada então para identificar os constituintes da superfície (3nm) de um filme, quantificar suas energias de ligação e indicar em que tipo de ligação um determinado elemento participa. Os espectros aqui obtidos apresentam os picos de absorção dos elementos/compostos constituintes do filme em relação às energias de ligação.^{74,75}

Os espectros de emissão de fotoelétrons foram obtidos através de um espectrômetro VSW modelo HA 100 com um analisador hemisférico de elétrons de raio médio de 100 mm por onde os elétrons, desacelerados, passam com uma energia de 44 eV. Desta forma, a resolução é constante para todas as energias. A energia de excitação é de 1486.6 eV correspondente a linha K_α do Al.

Esta técnica foi empregada na análise composicional dos filmes ultra-finos no intuito de identificar a presença de N.

As figuras 4.15, 4.16 e 4.17 apresentam os espectros XPS de emissão característicos de SiO_2 e $\text{Si}(2p)$, $\text{O}(1s)$ e $\text{N}(1s)$ respectivamente^{41,75-77}, característicos das amostras dos grupos G3, G5, G7, G8 e G12.

A figura 4.15 apresenta os picos de emissão de SiO_2 e $\text{Si}(2p)$ em 106.3 e 102.5 eV respectivamente. Na figura 4.16 observa-se o pico característico de $\text{O}(1s)$ em 535.7 eV. A figura 4.17 mostra o espectro característico de emissão do $\text{N}(1s)$ em 401.3 eV correspondente à ligações SiO_xN_y , confirmando a presença de N nos filmes formados por oxidação em plasma de N_2O e $\text{N}_2\text{O}+\text{N}_2$.

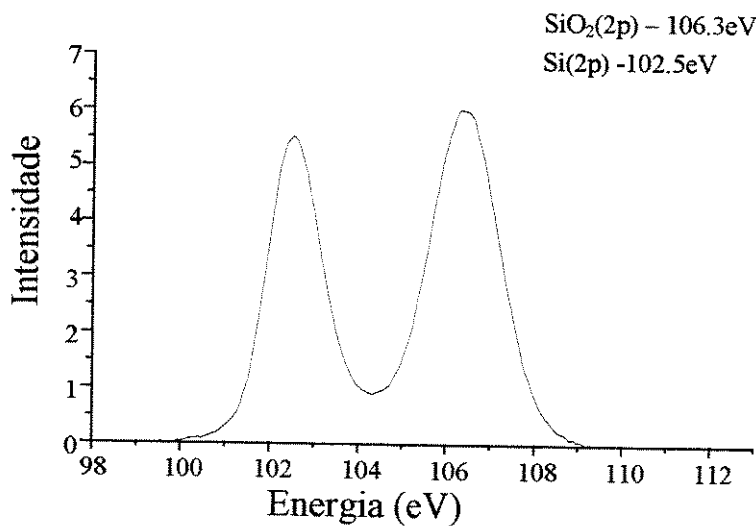


Figura 4.15 – Espectro XPS de emissão característico de $\text{Si}(2p)$ e $\text{SiO}_2(2p)$.

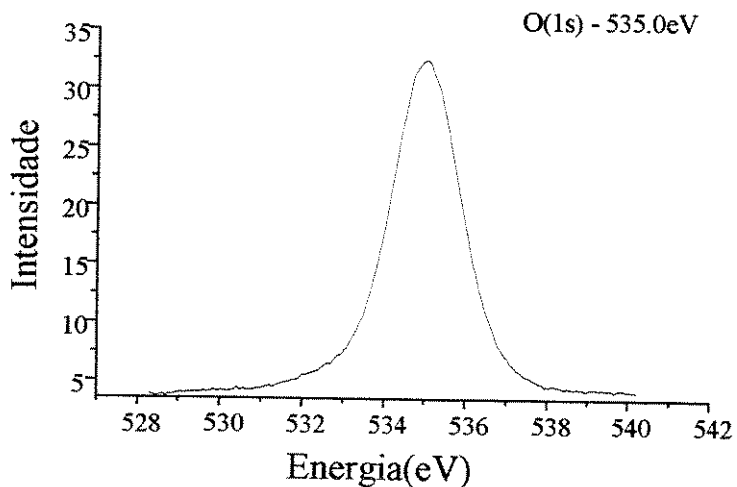


Figura 4.16 – Espectro XPS de emissão característico de $\text{O}(1s)$.

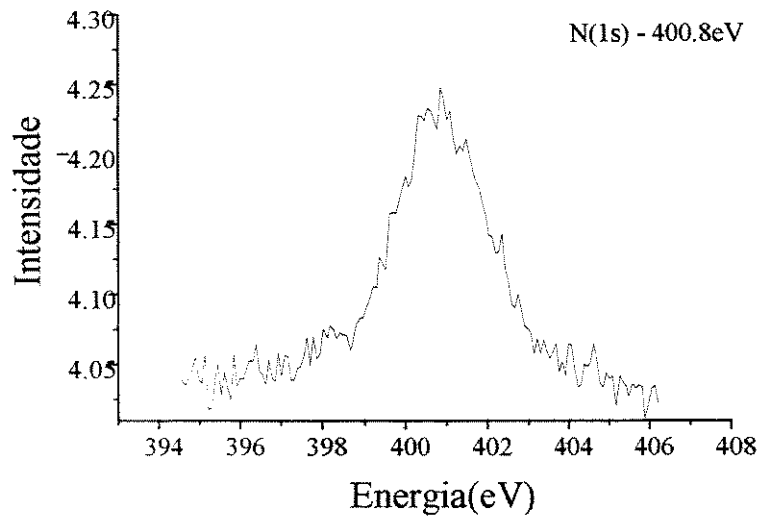


Figura 4.17 – Espectro XPS de emissão característico de N(1s).

4.2.7 – MEDIDAS DE ESPECTROMETRIA DE MASSA DE ÍON SECUNDÁRIO - SIMS

A análise por SIMS envolve a emissão de espécies atômicas ou moleculares ionizadas ou não de uma superfície sob bombardeamento por feixe de íons primários energéticos (de 1 a 20Kev).⁷⁴

O impacto de uma partícula primária em uma superfície causa uma transferência de energia e momentum em uma área limitada em torno do ponto de impacto, resultando em mudança na estrutura da rede e perda de material por “sputtering”.

Os processos de emissão induzidos por bombardeamento por íons incluem a emissão de elétrons e emissão de partículas (átomos ou moléculas) da superfície, carregadas ou não, e possivelmente em estado excitado. Todos esses produtos de emissão ocorrem com uma certa distribuição angular sólida. Esses íons secundários podem ser separados em massa por diferentes tipos de analisadores de massa. A produção de partículas carregadas (íons secundários) juntamente com a tecnologia de espectrometria de massa de alta sensibilidade e resolução formam a base da técnica SIMS.^{74,78,79}

As características significativas que fazem da SIMS a técnica de análise de maior interesse são a alta sensibilidade de detecção para a maioria dos elementos ($<10^{-4}$ de uma monocamada), análise de perfis de concentração em profundidade dos elementos constituintes com resolução em profundidade $<50 \text{ \AA}$, caracterização lateral de superfície em escala micrométrica, análise isotópica e análise de elementos de baixo número atômico (p.ex: H e Li).^{78,79}

As análises SIMS das estruturas SiO_2/Si foram executadas com feixe de íon primário de O_2^+ com energia de 3Kev, corrente de 50nA e ângulo de incidência de 45° em um equipamento Cameca RIBER modelo MIQ-256. Pôde-se identificar a presença de N nos filmes.

Os íons primários de O que incidem sobre a amostra, removem átomos e complexos moleculares neutros e ionizados de sua superfície (“sputtering”). O processo de remoção é contínuo e uma camada inicial de material é removida até que ocorra a estabilização do sinal dos íons secundários emitidos pelo material. A espessura desta camada inicial é da mesma ordem de grandeza que a dos filmes ultra-finos em análise ($<5\text{nm}$). Portanto, foi necessária a deposição de uma camada de 20nm de filme de SiO_2 (camada de sacrificio) sobre a camada de interesse, para a estabilização e uniformização do sinal.

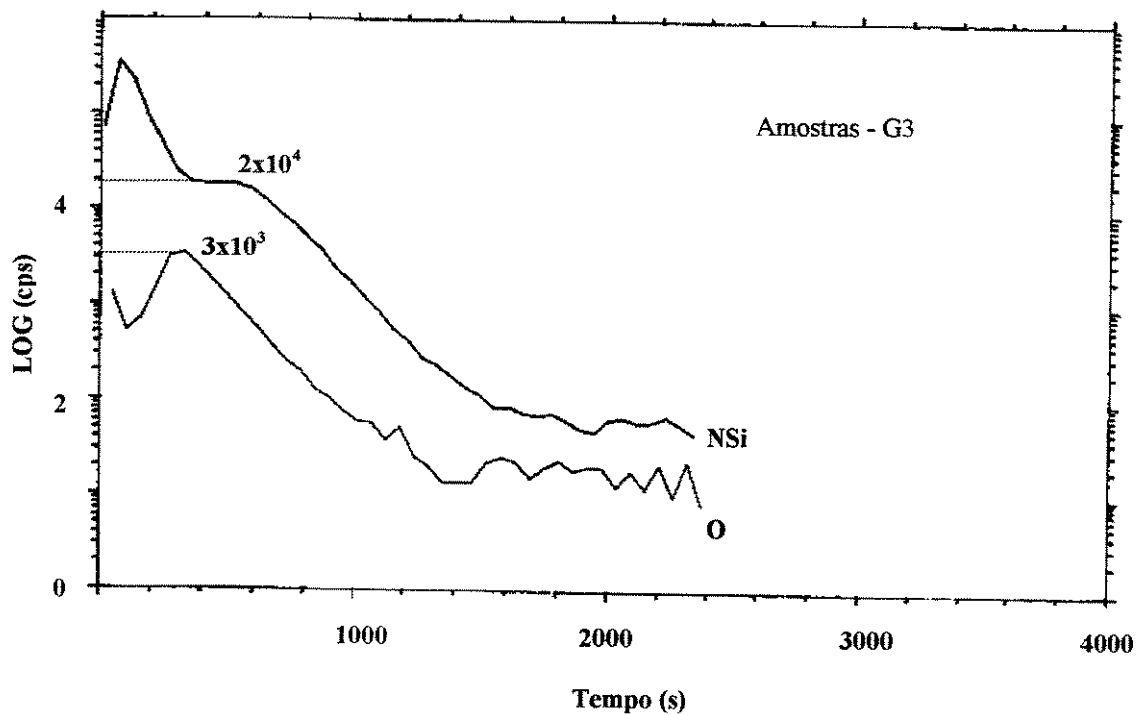
A obtenção desta camada de sacrificio deu-se através da deposição de SiO_2 em um sistema ECR (“Eletron Cyclotron Resonance”) com plasma remoto, através da ionização do gás de O_2 em campos de microondas e magnético e a reação dos íons com gás SiH_4 injetado fora da região de plasma. A justificativa da escolha desta técnica está na temperatura do processo. Sistemas ECR estabelecem uma condição de ressonância dos elétrons no plasma remoto devido a utilização de campos magnéticos estáticos juntamente com campos elétricos com frequência de microondas gerando uma alta densidade de espécies reativas, possibilitando processos de deposição em temperatura ambiente.^{1,51} A necessidade de se formar a camada de sacrificio em temperatura ambiente está em se evitar que a camada de interesse sofra qualquer alteração em sua estrutura, como a migração e a eliminação de íons de N possivelmente presentes da interface.

As figuras 4.18 e 4.19 apresentam as medidas SIMS das amostras dos grupos G3 e G5 (figuras 4.18 (a) e (b)) e dos grupos G8 e G9 (figuras 4.19(a) e (b)), indicando a presença de N nos filmes formados por processos RPO em plasma de N_2O e $\text{N}_2\text{O}+\text{N}_2$.

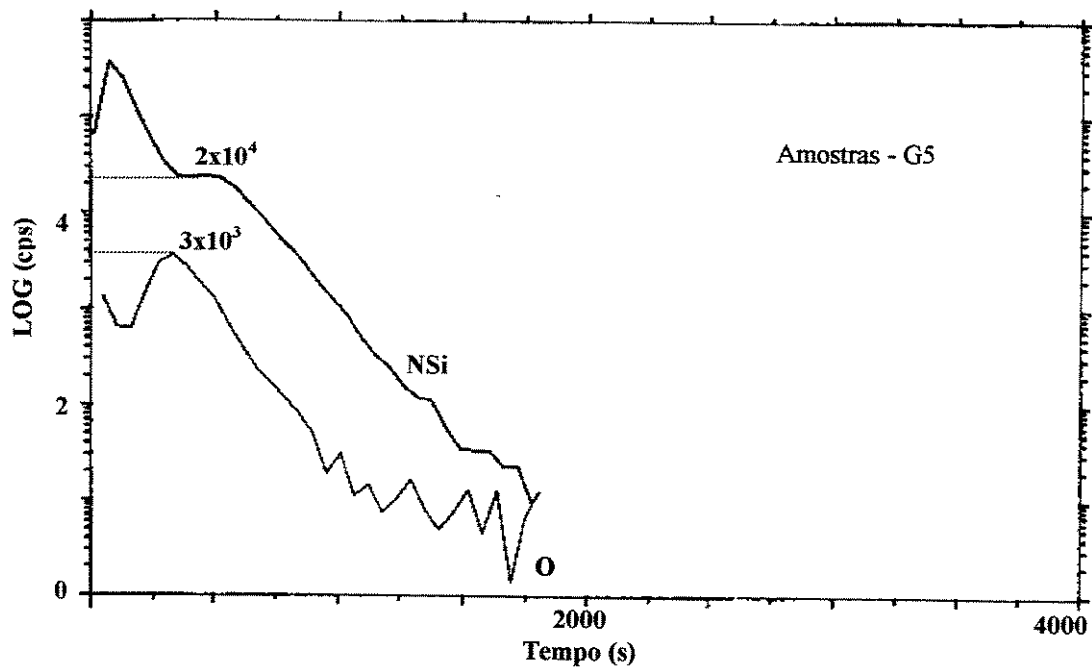
Os espectros da figura 4.18 mostram uma mesma quantidade de N e O em 2×10^4 cps e 3×10^3 cps, respectivamente, para as amostras dos grupos G3 (figura 4.18(a)) e G5 (figura 4.18(b)).

Os espectros da figura 4.19 mostram um aumento da quantidade de N de 3×10^4 cps para 5×10^4 cps e uma redução na quantidade de O de 2.5×10^3 cps para 1.5×10^3 cps para as amostras dos grupos G8 (figura 4.19(a)) e G9 (figura 4.19(b)), respectivamente.

As variações iniciais nos sinais de NSi e O ocorrem devido ao carregamento elétrico das amostras e devem ser desconsiderados.⁷⁸

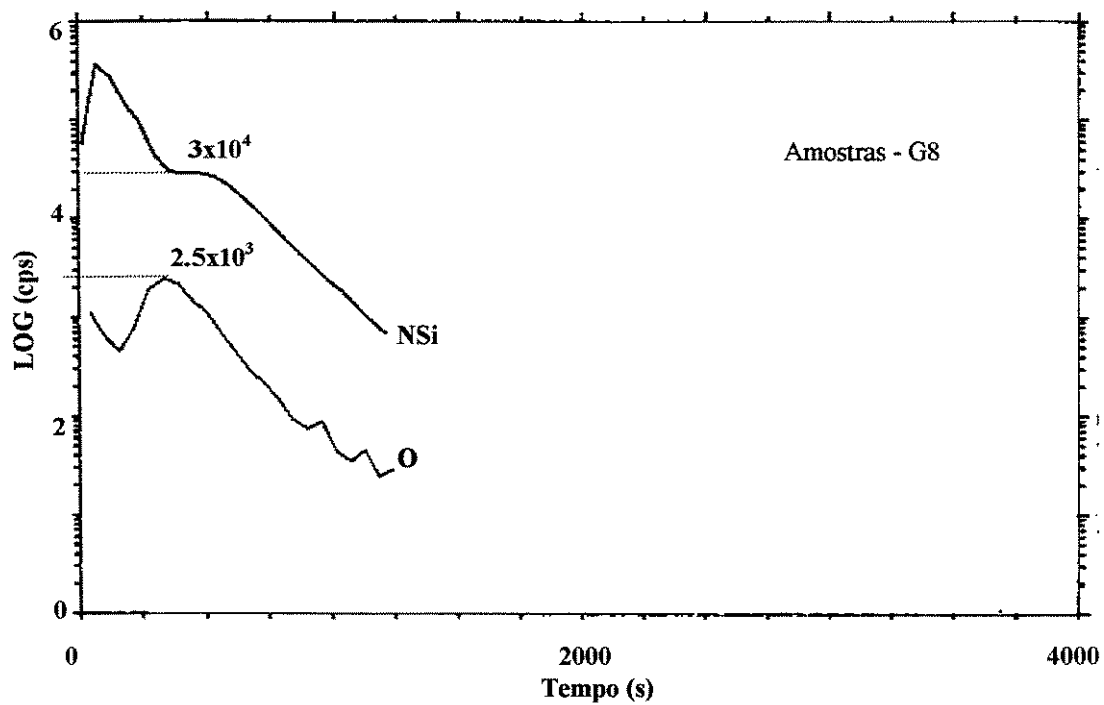


(a)

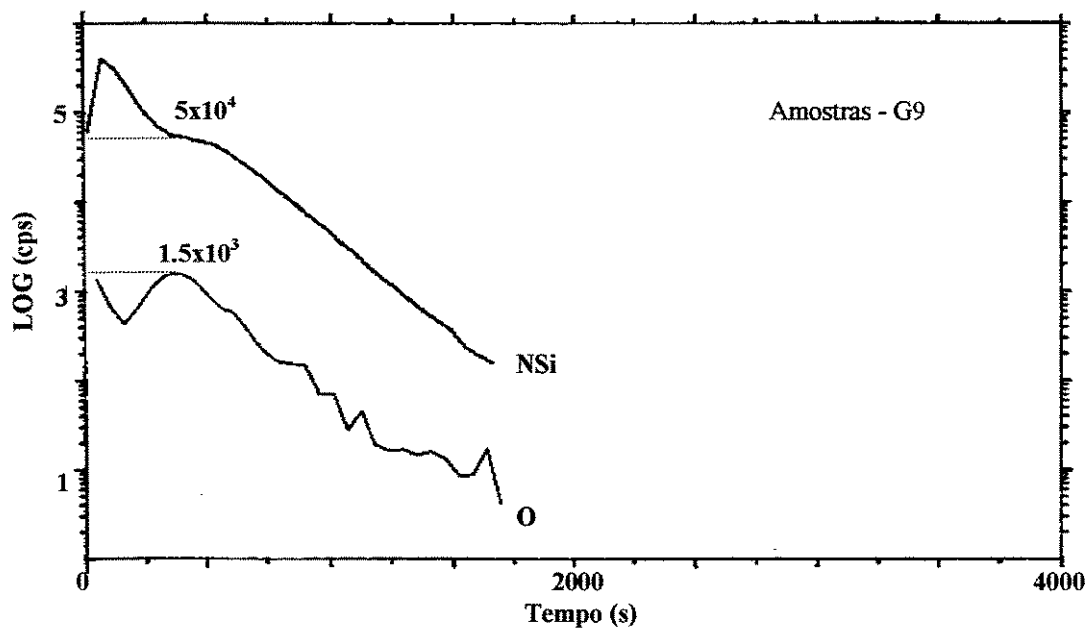


(b)

Figura 4.18 – Medidas SIMS indicando a presença de N para as amostras dos grupos G3(a) e G5(b)



(a)



(b)

Figura 4.19 - Medidas SIMS indicando a presença de N para as amostras dos grupos G8(a) e G9(b)

4.3 – CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

4.3.1 – MEDIDA DE CAPACITÂNCIA VERSUS TENSÃO

Para a caracterização elétrica dos filmes foram fabricados capacitores de $2.25 \times 10^{-4} \text{cm}^2$ formando estruturas Al/SiO₂/Si com 150nm de Al. A sequência de fabricação dos capacitores foi a seguinte:

- Fotogravação de quadrados (área de 0.64, 1 e $2.25 \times 10^{-4} \text{cm}^2$) de fotoresiste sobre a superfície do óxido.
- Remoção de resíduos de fotorresiste por decaopagem por íon reativo (RIE) com fluxo de O₂ de 50sccm por 3 minutos em 100W.
- Deposição de Al por evaporação por feixe de elétrons (e-beam) – espessura de 150nm.
- “Lift-off” em banho de acetona.
- Sinterização dos contatos de Al: 420°C, 30 minutos em ambiente de gás verde.

O esquema da amostra final para as medidas elétricas pode ser visualizado na figura 4.20.

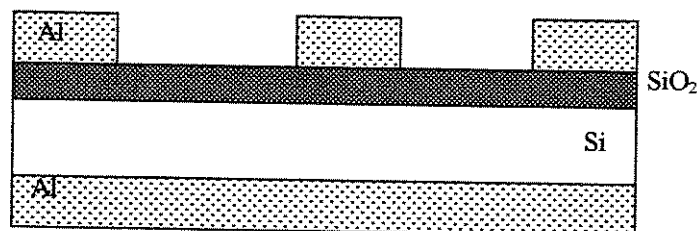


Figura 4.20 – Esquema dos capacitores Al/SiO₂/si

A caracterização elétrica dos filmes de óxido de silício foi feita pela análise do comportamento C-V dos capacitores fabricados. O capacitor MOS é constituído por um substrato de material semiconductor, no caso Si, sobre o qual é formado uma fina camada de material isolante, no caso SiO₂.⁸⁰ Sobre esta é depositado um filme metálico, no caso Al, constituindo então, uma estrutura Al/SiO₂/Si.

O comportamento das bandas de energia do capacitor MOS (figura 4.21) com relação a tensão de polarização externa de porta (V_G) aplicada é expressa através do deslocamento do nível de Fermi no metal em relação ao semiconductor. ^{80,81} Pode apresentar-se nos seguintes regimes de polarização: acumulação ($V_G \ll 0$ para Si tipo-p), banda plana ($V_{fb} = V_G = 0$), depleção ($V_G > 0$) e inversão ($V_G \gg 0$). ^{80,81}

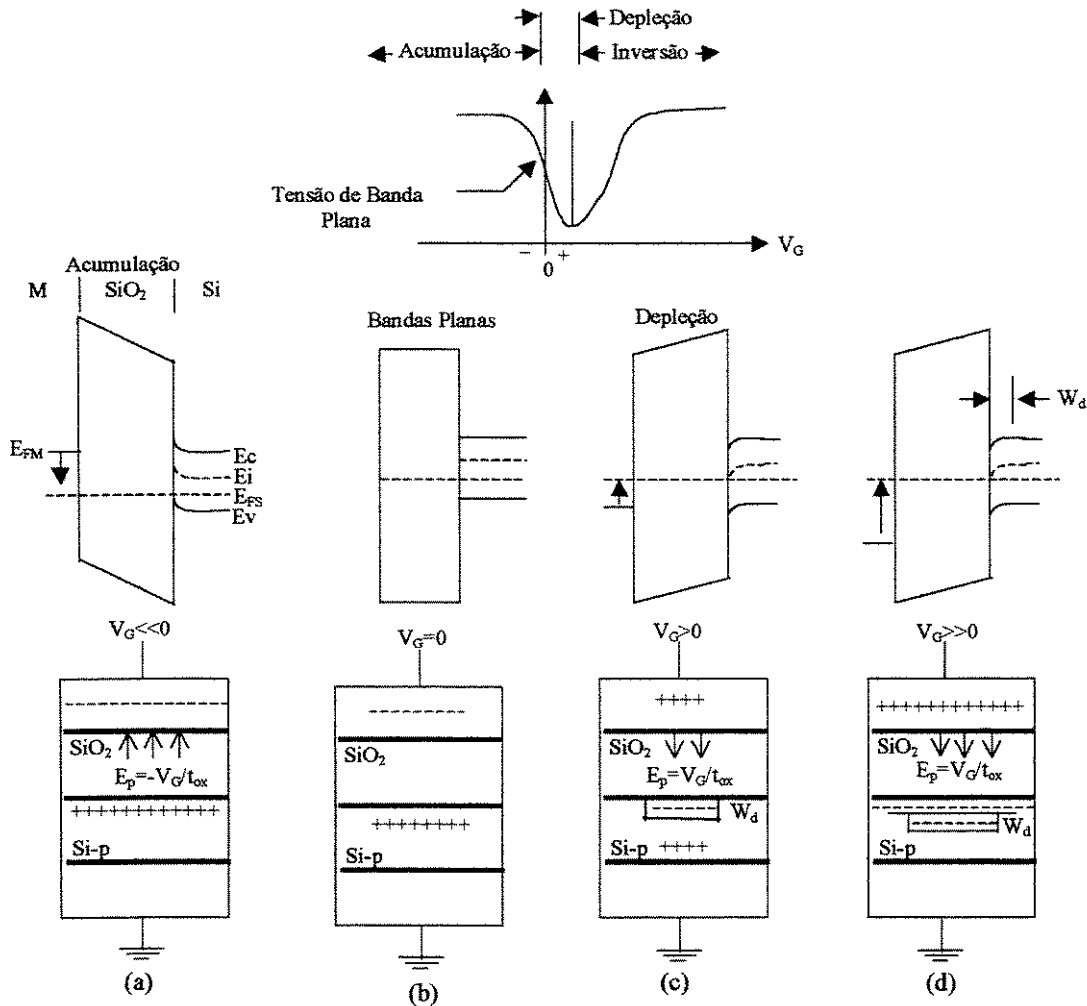


Figura 4.21 – Regiões de operação de um capacitor MOS ideal com substrato tipo p. Diagrama de bandas de energia e regiões em acumulação (a), banda plana (b), depleção (c) e inversão (d). ⁸¹

Aplicando-se uma tensão negativa no eletrodo superior ($V_G \ll 0$), as lacunas (portadores majoritários nos substratos tipo p) são atraídas à superfície do substrato (interface óxido/semicondutor). A concentração de lacunas aumenta na superfície do Si, formando uma região de acumulação o que resulta em um campo elétrico $E_p = -V_G / t_{ox}$ – figura 4.21(a).

Diminuindo-se a tensão negativa ($V_G < 0$), a camada de acumulação é reduzida, pois o campo elétrico no óxido fica menos intenso. Com $V_G = 0$, a camada de acumulação é extinta; as concentrações de portadores na superfície ficam semelhantes às do corpo do substrato. Nesta condição não há encurvamento das bandas de energia (condição de banda plana ou “flat band”) e a tensão aplicada no eletrodo superior é denominada tensão de banda plana V_{fb} , sendo C_{fb} a capacitância de banda plana correspondente. Para o capacitor MOS ideal, V_{fb} é nula – figura 4.21(b).

Para uma tensão no eletrodo superior maior que a tensão de banda plana, $V_G > V_{fb}$, ocorre um deslocamento das lacunas da superfície do substrato, expondo os íons das impurezas aceitadoras, formando uma região de depleção de portadores na superfície de largura W_d – figura 4.21(c). Aumentando-se ainda mais V_G ($V_G \gg V_{fb}$), igualam-se as concentrações de portadores com a concentração do nível intrínseco do semicondutor. Ocorre a atração dos elétrons em direção à superfície do substrato. Forma-se uma camada de inversão do tipo n na interface Si/SiO₂ – figura 4.21(d).

Na implementação de uma estrutura MOS real ocorre uma série de fatores que irão desviá-la da estrutura ideal.⁸⁰⁻⁸⁵ Dentre estes tem-se a inclusão de cargas no sistema Si/SiO₂ que causa um deslocamento no eixo da tensão (de $V_{fb} = 0$ para $V_{fb} = V_G$) da curva C-V real em relação à ideal (figura 4.22).

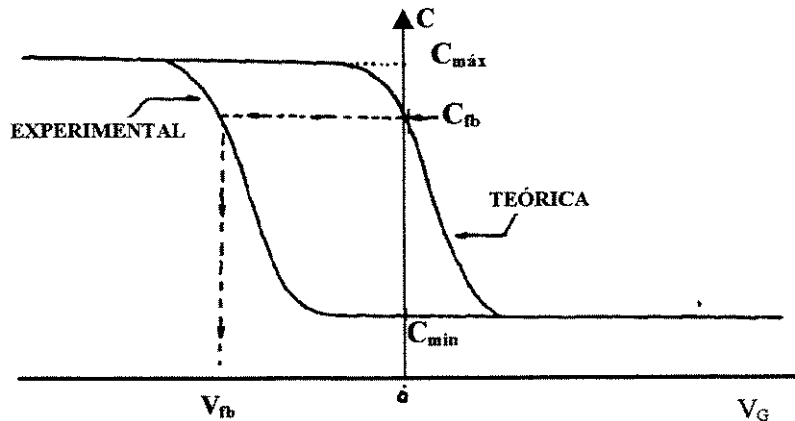


Figura 4.22 – Deslocamento no eixo da voltagem (de $V_{fb}=0$ para $V_{fb}=V_G$) da curva C-V real (experimental) em relação a ideal (teórica).

Há quatro tipos de cargas que normalmente são observadas na estrutura do SiO_2 e na interface SiO_2/Si : cargas móveis, cargas capturadas no óxido, cargas fixas e cargas capturadas na interface.^{79,80} A carga efetiva Q_o no óxido compreende estes quatro tipos. A presença de carga no óxido ou na interface óxido/semicondutor ajuda a diminuir a eficiência do filme como isolante e aumenta a instabilidade do comportamento dos dispositivos MOS, gera ruídos, aumenta as correntes de fuga das junções e da superfície, diminui a tensão de ruptura dielétrica, altera o potencial de superfície ψ_s e afeta a tensão de limiar V_t . Níveis aceitáveis de densidade de carga efetiva no óxido em circuitos ULSI são da ordem de 10^{10} a 10^{11} cm^{-2} . Encontram-se na literatura valores de densidade de carga de $8.5 \times 10^{10} / \text{cm}^2$ para óxidos de porta formados por oxidação em plasma de N_2O à uma temperatura de 500°C .⁴³

A técnica C-V permite determinar importantes propriedades elétricas das estruturas MOS como a capacitância de banda plana (C_{fb}), tensão de banda plana (V_{fb}), largura da camada de depleção (W_d), espessura do óxido (t_{ox}), concentração efetiva de dopantes eletricamente ativos ($N_{A,D}$) e a densidade de carga efetiva no óxido (Q_o/q).

Determina-se Q_o/q pelo método recursivo através das seguintes expressões:⁸¹

$$\bullet \quad t_{ox} = (\epsilon_o \cdot \epsilon_{ox} \cdot A) / C_{ox} \quad (4.1)$$

onde

t_{ox} – espessura do óxido

C_{ox} – capacitância do óxido, sendo $C_{ox} = C_{máx}$ na condição de acumulação.

ϵ_o – permissividade no vácuo = 8.854×10^{-14} F/cm

ϵ_{ox} – permissividade do óxido

A – área do eletrodo superior do capacitor MOS.

$$\bullet W_d = [(C_{ox}/ C_{min})-1].(\epsilon_{Si} \cdot \epsilon_o \cdot A) / C_{ox} \quad (4.2)$$

onde

W_d – largura da camada de depleção

C_{min} – capacitância total mínima na condição de inversão

C_{ox} – capacitância do óxido

ϵ_{Si} – constante dielétrica do Si = 11.9.

$$\bullet N_{A,D} = (4 \cdot \epsilon_{Si} \cdot \epsilon_o \cdot \phi_F) / q \cdot W_d^2 \quad (4.3)$$

onde

$N_{A,D}$ – concentração de dopantes aceitadores ou doadores no Si.

q – carga do elétron = 1.602×10^{-19} C

ϕ_F – potencial de Fermi dado por (3)

$$\bullet \phi_F = (kT/q) \cdot \ln(N_{A,D}/n_i) \quad (4.4)$$

onde

kT/q – energia térmica (300K) = 0.0258V

n_i – concentração de portadores intrínseco no Si = 1.45×10^{10} /cm³.

Substituindo-se a expressão (4.4) em (4.3) tem-se a expressão para a determinação de $N_{A,D}$ recursivamente:

$$\bullet N_{A,D} = \left\{ \left[\frac{4 \cdot \epsilon_{Si} \cdot \epsilon_o \cdot kT}{q} \right] \cdot \ln \left[\frac{N_{A,D}^*}{n_i} \right] \right\} / q \cdot W_d^2 \quad (4.5)$$

onde

$N_{A,D}^*$ - concentração de dopantes obtida recursivamente

$$\bullet C_{fb} = (\epsilon_o \cdot \epsilon_{ox} \cdot A) / \left\{ t_{ox} + \epsilon_{ox} / \epsilon_{Si} \right\} \cdot \left[\frac{kT}{q} \cdot \epsilon_{Si} \cdot \epsilon_o / (q \cdot N_{A,D}) \right]^{1/2} \quad (4.6)$$

onde

C_{fb} – capacitância de banda-plana

Substituindo-se este valor de C_{fb} na curva C-V (Figura 4.15), obtém-se o valor correspondente da tensão de banda-plana V_{fb} . Então:

$$\bullet Q_o/q = [\phi_{ms} - V_{fb}] \cdot C_{ox}/q \cdot A \quad (4.7)$$

onde

Q_o/q – densidade de carga efetiva no óxido

ϕ_{ms} – diferença entre as funções trabalho do metal e do semiconductor, com $\phi_s = -\phi_F$. Para um eletrodo de Al, $\phi_m = -0.6V$. Portanto, $\phi_{ms} = -0.6 - (-\phi_F)$.

A tabela 4.7 apresenta os resultados das espessuras dos óxidos t_{ox} , das concentrações efetivas de dopantes eletricamente ativos N_A , das tensões de banda-plana V_{FB} e das densidades de cargas efetivas Q_o/q nos isolantes obtidos de medidas C-V de capacitores fabricados com as amostras dos grupos G1, G2, G3, G6, G7 e G8.

Os capacitores com eletrodos superiores de alumínio tinham formatos quadrados com área variando de $0.64 \times 10^{-4} \text{cm}^2$, 10^{-4}cm^2 a $2.25 \times 10^{-4} \text{cm}^2$. Os eletrodos de base dos capacitores foram formados por deposição de 150nm de Al. Para o cálculo dos parâmetros utilizou-se a área dos capacitores de $2.25 \times 10^{-4} \text{cm}^2$ com as respectivas capacitâncias máximas ($C_{máx}$) e ϵ_{ox} em 3.9.⁸¹

O sistema utilizado para as medidas é um sistema C-V de alta frequência (1 MHz), com um capacitômetro BOOTON 72-B que permite obter a capacitância diferencial em função da polarização do capacitor MOS.

A rotina de sinterização/medidas C-V deu-se da seguinte forma: após uma etapa de sinterização de 5 minutos em ambiente de gás verde (92%N₂+8%H₂) a 420°C, efetuava-se uma medida C-V, até um tempo total de 30 minutos para o qual observou-se uma elevação na densidade de cargas efetivas. A baixa concentração de H no ambiente de sinterização passiva a interface SiO₂/Si, reduzindo a densidade de cargas no óxido. ^{80,85}

Tabela 4.7 – Parâmetros t_{ox} , N_A , V_{FB} e Q_o/q determinados por medidas C-V (grupos G1, G3, G5, G7, G8 e G9). O tempo de sinterização dos contatos de Al variou entre 5 e 30 minutos. Os valores de V_{FB} são correspondentes aos menores valores de Q_o/q que estão em negrito.

Amostras	t_{ox} (nm) elipsometria	t_{ox} (nm) C-V	N_A $10^{15}/cm^3$	V_{FB} (V)	Densidade/Cargas Efetivas - Q_o/q ($10^{11}/cm^2$)					
					Tempo/sinterização (min)					
					5	10	15	20	25	30
G1	5.0	4.6	2	-1.0	-	2.9	4.9	10	12	18
G3	4.8	5.0	2	-0.9	1.5	0.17	1.4	2.1	0.18	5.2
G3P3	4.3	5.0	3	-0.9	2.1	0.56	2.4	3.6	1.4	4.7
G5	4.5	5.5	4	-0.9	1.9	0.82	3.2	41	26	1.4
G5P3	4.4	4.9	3	-1	3.5	0.97	2.8	19	32	2.5
G7	4.4	4.1	3	-0.9	8.8	0.88	8.8	4.7	5.2	8.0
G8	3.3	3.0	3	-1	-	2.3	3.4	31	15	18
G9	3.5	3.5	4	-0.6	-	19	22	25	18	15

As figuras 4.23, 4.24 e 4.25 mostram as características C-V das amostras dos grupos G3, G5 e G7 com um tempo de sinterização de 10 minutos. Houve uma satisfatória e significativa queda nas densidades de cargas efetivas nestas estruturas de 1.5×10^{11} , 1.9×10^{11} e 8.8×10^{11} em 5 minutos de sinterização para 1.7×10^{10} , 8.2×10^{10} e 8.8×10^{10} em 10 minutos de sinterização, respectivamente.

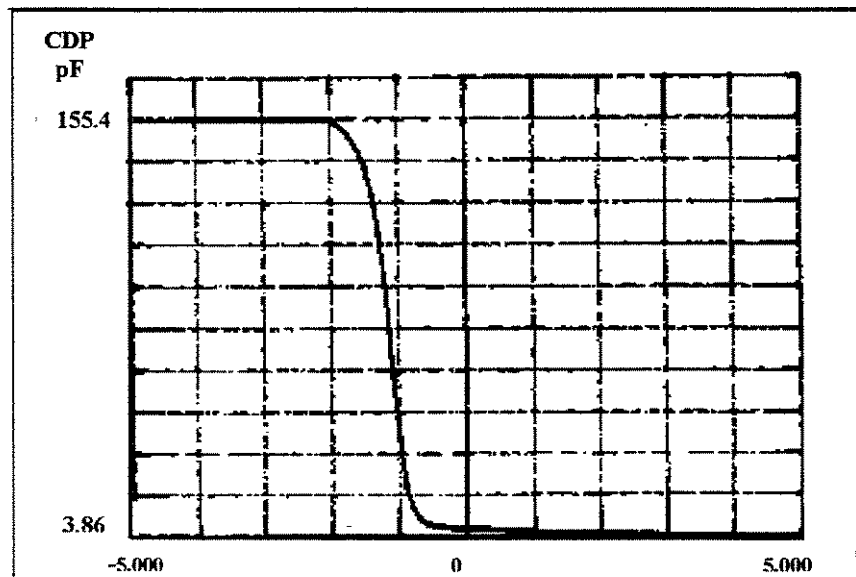


Figura 4.23 - Característica C-V de capacitor com óxido do grupo G3 em um tempo de sinterização de 10 minutos.

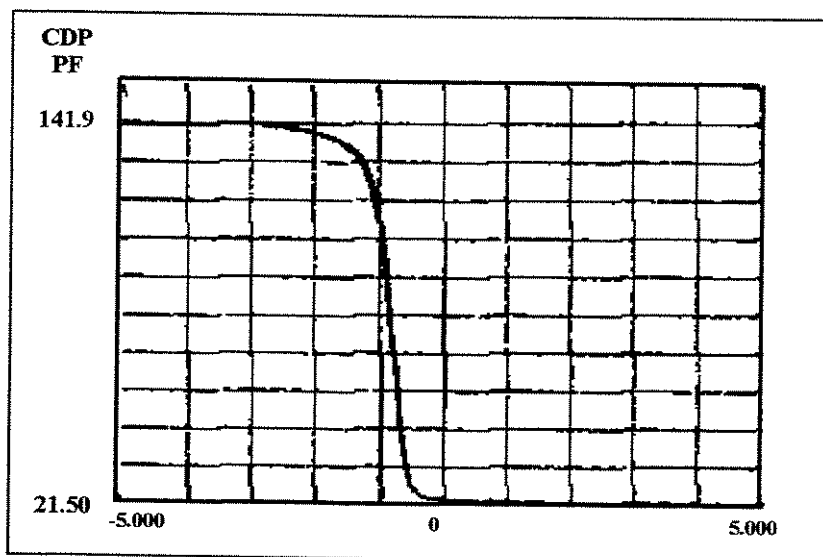


Figura 4.24 - Característica C-V de capacitor com óxido do grupo G5 em um tempo de sinterização de 10 minutos.

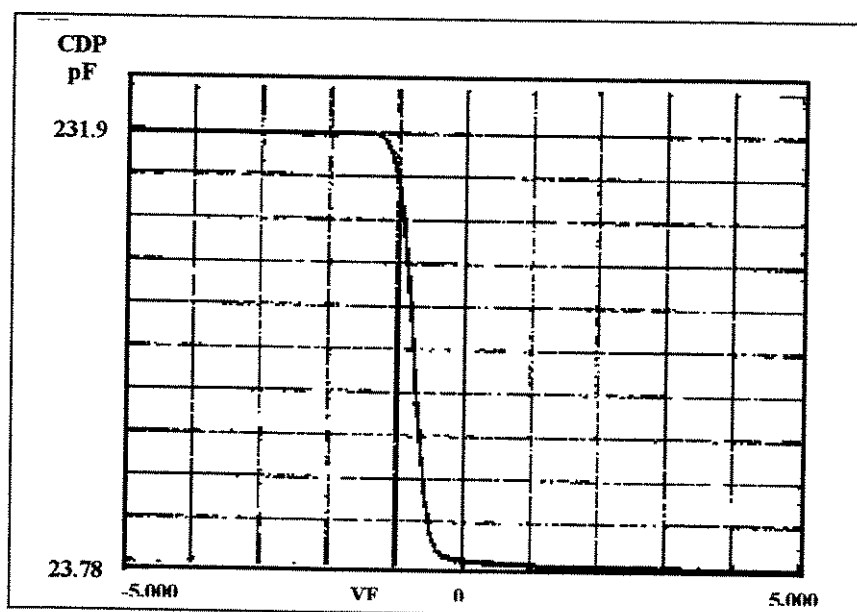


Figura 4.25 - Característica C-V de capacitor com óxido do grupo G7 em um tempo de sinterização de 10 minutos.

Para este tempo de sinterização de 10 minutos, as tensões de banda plana para estas estruturas foram de $V_{fbG2} = V_{fbG3} = V_{fbG6} = -0.9V$. Estes excelentes resultados indicam que o processo de oxidação por plasma de N_2O e $N_2O + N_2$ forma dielétricos de porta ultra-finos de excelente qualidade estrutural.

A tabela 4.8 apresenta os valores de ϵ_{ox} , calculados a partir da equação (4.1), para amostras do grupo G5 e G8, usando-se como espessura o valor médio encontrado pela medida TEM (t_{ox} em 5.5nm e 3.0nm, respectivamente).

Tabela 4.8 – Valores de ϵ_{ox} obtidos por $\epsilon_{ox} = t_{ox} \cdot C_{ox} / \epsilon_0 \cdot A$, usando-se a espessura medida por TEM com $t_{ox} = 5.5nm$ para amostras do grupo G5 e $t_{ox} = 3.0nm$ para amostras do grupo G8. Os valores de C_{ox} foram obtidos das curvas C-V para G8 com 10 minutos de sinterização (menor densidade de carga média encontrada para estes grupos de acordo com dados da tabela 4.7).

G5		G8	
$C_{m\acute{a}x}$ (pF)	ϵ_{ox}	$C_{m\acute{a}x}$ (pF)	ϵ_{ox}
140.5	3.88	271.6	4.09
141.9	3.92	263.7	3.97
145.6	4.02	257.3	3.87
140.9	3.89	246.9	3.72
142.7	3.94	261.3	3.93

4.4.2 – MEDIDAS DE CORRENTE VERSUS TENSÃO

Os óxidos de porta MOS, quando submetidos a um campo elétrico muito intenso ($>1MV/cm$), perdem suas propriedades isolantes; tornam-se condutores gerando um curto-circuito no capacitor e, conseqüentemente, um aumento incontrollável da corrente elétrica pelo dispositivo. Esta ruptura da rigidez dielétrica corresponde a um processo de destruição ou falha definitiva da estrutura/dispositivo MOS. O campo elétrico, denominado campo de ruptura dielétrica E_{BD} , é dado por:^{80,81}

$$\bullet \quad E_{BD} = V_{BD}/t_{ox} \quad (4.8)$$

onde

V_{BD} é a tensão correspondente à ruptura dielétrica expressa em [MV]

t_{ox} é a espessura do óxido expressa em [cm].

Basicamente, pode-se resumir o tipo de ruptura do óxido de porta em três tipos: ^{85,86} ruptura precoce, ruptura em campos médios e intrínseca, que podem ser identificados como baixos campos ($E_{BD} < 1\text{MV/cm}$), campos médios ($1\text{MV/cm} < E_{BD} < 9\text{MV/cm}$) e campos intrínsecos ($E_{BD} > 9\text{MV/cm}$) respectivamente.

A ruptura dielétrica pode ocorrer através da multiplicação por avalanche de elétrons; um campo elétrico suficientemente intenso, aplicado ao capacitor MOS, fornece a alguns elétrons energia suficiente para serem injetados por cima da banda de condução do óxido. Os elétrons injetados, que estão com alta energia cinética, colidem com outros elétrons ligados à rede, retirando-os de suas órbitas e gerando elétrons e lacunas livres, que contribuem para o aumento de corrente e de defeitos (“traps”) no corpo do óxido. Os pares elétron-lacuna, por sua vez, criam elétrons e lacunas livres adicionais levando a uma multiplicação de portadores livres por avalanche. ^{80,81}

O processo de avalanche provoca o surgimento de uma grande quantidade de defeitos na estrutura dielétrica. Além disso, o óxido torna-se aquecido pela interação dos pares gerados com a rede atômica. Em algumas posições da rede, o material aquecido pela alta densidade de energia cinética local alcança sua temperatura de fusão, rompendo totalmente a estrutura do dielétrico.

As lacunas ou elétrons gerados também podem ocupar algumas armadilhas (“traps”) que são impurezas e ligações atômicas insaturadas (provocadas por tensões e defeitos) já presentes no óxido. Estas armadilhas, normalmente neutras, quando carregadas pela introdução de elétrons e lacunas, são denominadas de cargas capturadas no óxido (Q_{ox}) e também contribuem para o aumento de corrente no dielétrico.

Fatores como a técnica de oxidação empregada, cargas fixas no óxido, cargas devido à contaminação, orientação cristalográfica do substrato, o tipo e o nível de dopagem

do substrato, imperfeições cristalográficas no substrato próximas à superfície, o grau de limpeza durante o processamento dos óxidos e ainda a incorporação de impurezas no óxido durante a sinterização, podem afetar o tipo de ruptura do óxido de porta.^{80,85-87}

A ruptura precoce costuma ser associada à defeitos do tipo agulha (“pinholes”) no óxido e também à presença de material particulado na superfície do substrato antes do processo de oxidação. Já a ruptura em campos médios compreendidos entre 1MV/cm e 9MV/cm, está relacionada com a presença de metais ou precipitados no SiO₂ ou na interface Si-SiO₂. Finalmente, a ruptura intrínseca costuma ocorrer para campos acima de 9MV/cm, dependendo da espessura do óxido, e acredita-se que corresponda à ruptura do óxido livre da influência de defeitos, contaminações ou problemas localizados nas interfaces Si-SiO₂ ou porta SiO₂.

Recentemente foi encontrado para a ruptura intrínseca de um óxido de porta com densidade de carga em $8.5 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ obtido por oxidação em plasma de N₂O a uma temperatura de 500°C um valor de 8.3MV/cm.⁴³

Pode-se determinar a região de tensão de ruptura dielétrica através da característica I-V do capacitor MOS. Aplica-se uma varredura de tensão de porta a partir de 0V até que se note um aumento abrupto da corrente elétrica. Neste ponto atinge-se a tensão de porta para a qual o óxido se rompe, V_{bd}.

A figura 4.26 apresenta a curva I-V característica de um dado capacitor aplicando-se uma rampa de tensão na porta e medindo-se a corrente que passa através dele.^{62,81}

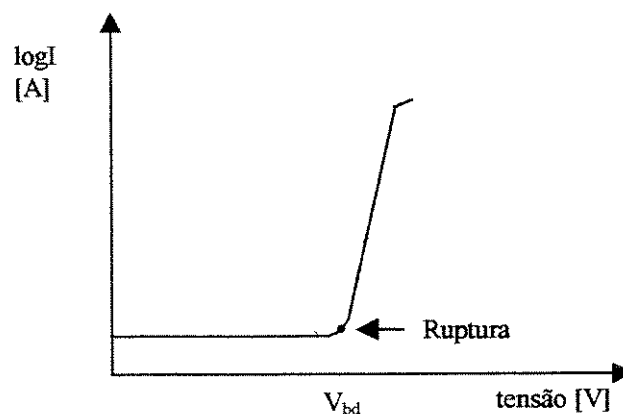


Figura 4.26 – Curva I-V característica de um capacitor

A tabela 4.9 apresenta os resultados das tensões de ruptura medidas e os respectivos campos de ruptura dielétrica das amostras dos grupos G3, G5 e G7, determinados através da característica I-V dos capacitores MOS. Para o cálculo dos campos utilizaram-se os valores de espessura obtidos pela medida C-V.

Tabela 4.9 – Valores das espessuras t_{ox} , das regiões e dos campos de ruptura dielétrica dos óxidos dos grupos G3, G5 e G7 determinados através das características I-V.

Amostras	t_{ox} (nm) C-V	Regiões de Ruptura Dielétrica V_{bd} [V] – valores médios(*)	Campo de Ruptura Dielétrica E_{bd} [MV/cm] valores médios (*)
G1	4.6	5.1	11.1
G3	5.0	7.7	15.4
G3P3	5.0	7.5	15.0
G5	5.5	6.3	11.5
G5P3	4.9	5.6	11.4
G7	4.1	5.8	14.1
G8	3.0	5.5	18.3
G9	3.5	4.7	13.4

(*) – Os valores médios para V_{bd} foram calculados pela média ponderada.

As medidas I-V foram realizadas após finalizadas as rotinas de sinterização e medida C-V. O sistema utilizado é um analisador de parâmetros HP-4145B que permite aplicar uma tensão dc de até 100V. Os filmes foram rompidos após sucessivas aplicações de alta tensão entre os eletrodos dos capacitores, sob polarização positiva.

As figuras 4.27, 4.28 e 4.29 mostram histogramas das regiões de ruptura dos isolantes com a porcentagem de falhas (isolante → condutor) para as amostras dos grupos G3, G5 e G7 respectivamente.

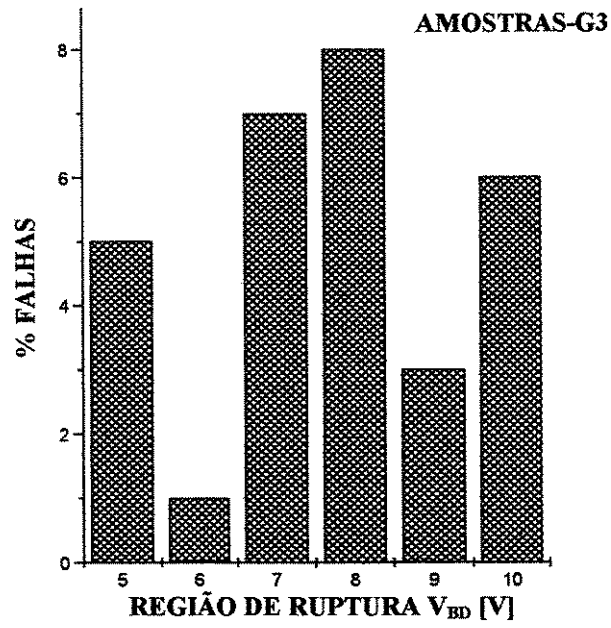


Figura 4.25 – Histograma das regiões de ruptura de amostras do grupo G3.

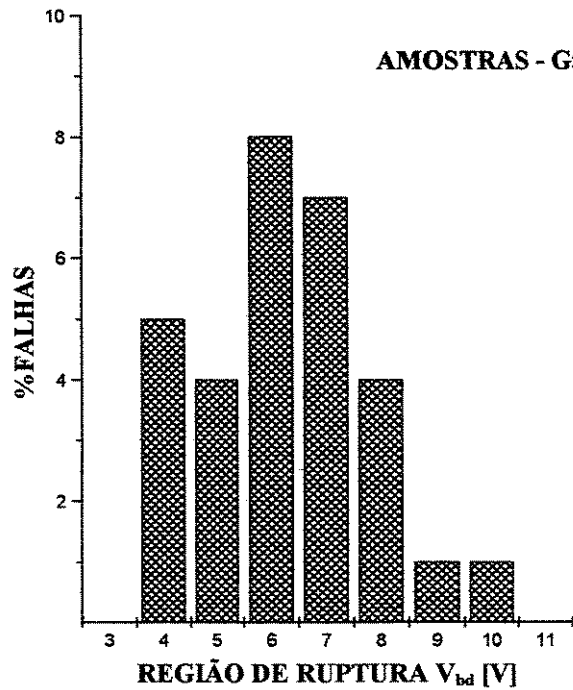


Figura 4.26 - Histograma das regiões de ruptura de amostras do grupo G5.

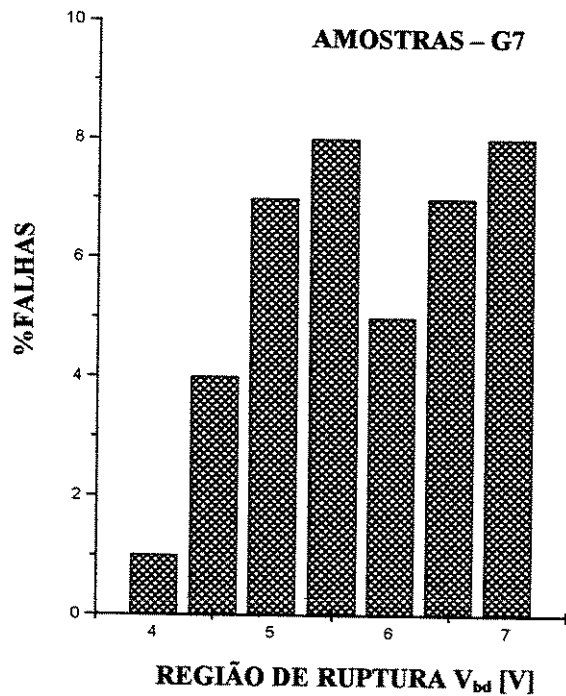


Figura 4.27 - Histograma das regiões de ruptura de amostras do grupo G7.

As figuras 4.30, 4.31 e 4.32 mostram as características I-V nas regiões de ruptura médias em 7.7, 6.3 e 5.8V para as amostras dos grupos G3, G5 e G7 respectivamente.

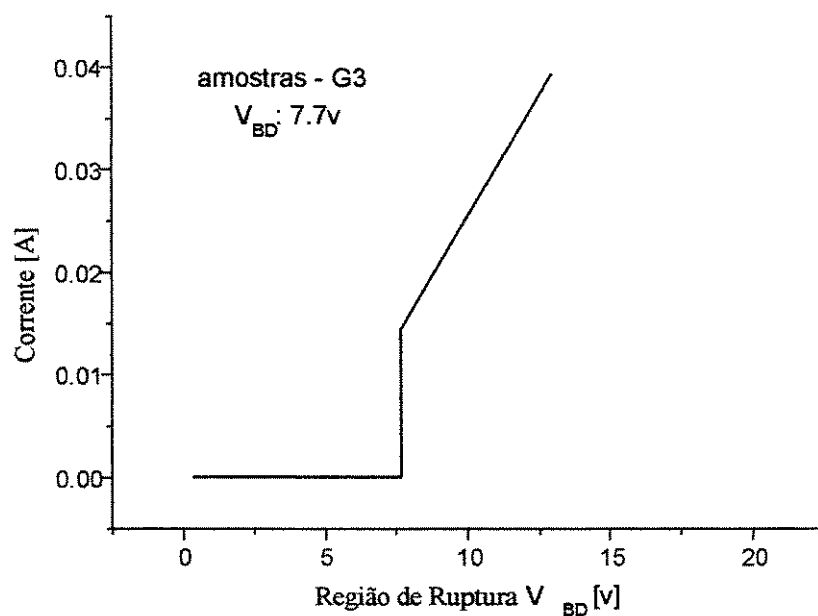


Figura 4.30 – Característica I-V na região de ruptura média para amostras G3.

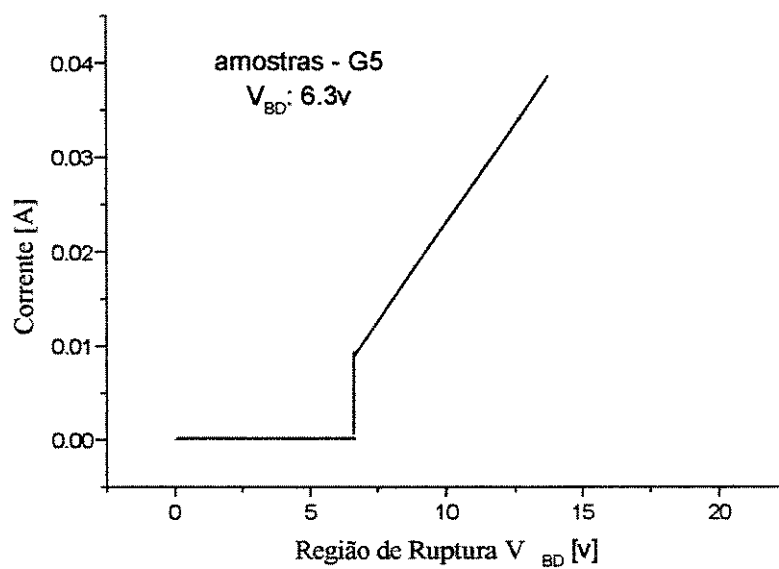


Figura 4.31 – Característica I-V na região de ruptura média para amostras G5.

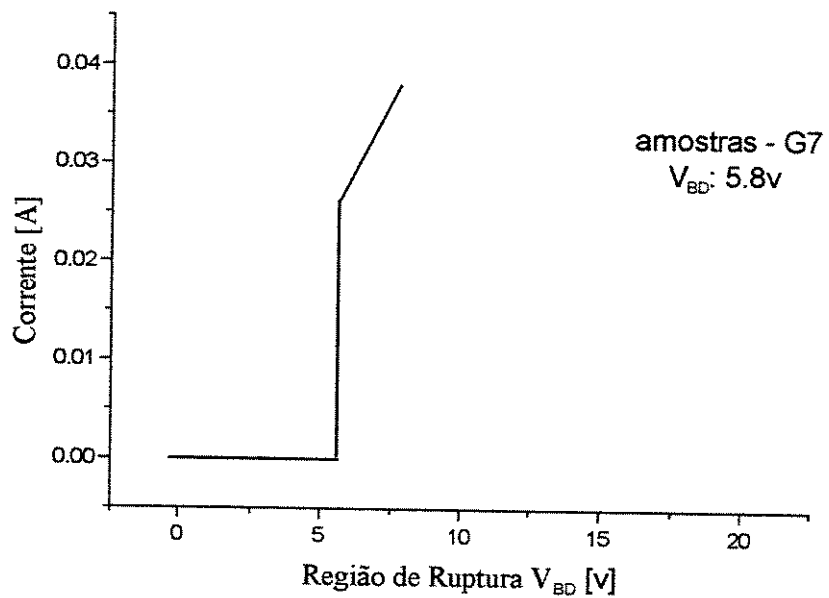


Figura 4.32 - Característica I-V na região de ruptura média para amostras G7.

CAPÍTULO 5 – ANÁLISE E DISCUSSÃO

5.1 - ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS PARA FILMES ULTRA-FINOS FORMADOS POR RPO.

As tabelas 5.1 e 5.2 apresentam um resumo dos resultados descritos no Capítulo 4, sendo t_{ox} a espessura determinada por elipsometria, pela taxa de decapagem e TEM; Si-O indica a posição do pico referente ao modo de vibração “stretching” com a respectiva absorbância no espectro FTIR; N(1s) indica a presença de N determinada pela medida XPS; SiN indica a presença de N em contagem por segundo (cps) pela medida SIMS; Q_0/q é a densidade de cargas efetivas no óxido determinada pela medida C-V e t_s é o tempo de sinterização correspondente; V_{bd} é a tensão de ruptura e E_{bd} é o campo de ruptura dielétrica do óxido determinado pela medida I-V.

A tabela 5.1 apresenta os resultados com relação aos processos RPO em ambiente de N_2O .

As espessuras obtidas por elipsometria, por taxa de decapagem e por medida C-V encontram-se dentro da mesma ordem de grandeza para todos os grupos de amostras.

O resultado mais preciso para a espessura foi o obtido por TEM. Para amostras do grupo G5, $t_{ox} = 5.5\text{nm}$. Este valor está de acordo com o valor encontrado por medida C-V. As análises TEM mostram interfaces $SiO_2/SiO_xN_y/Si$ de baixa rugosidade.

As análises por XPS confirmam a presença de baixa concentração de N no filme.

As análises SIMS indicam a presença de N em uma mesma quantidade, 2×10^4 cps, para amostras dos grupos G3 e G5.

As análises FTIR dos picos principais de absorção referentes às ligações Si-O em modo de vibração “stretching” mostram que:

- Para menores pressões de processo, 1 Torr (amostras G3, G4 e G5), o pico de absorção do Si-O ocorre abaixo de 1075 cm^{-1} indicando a formação de SiO_x com $x < 1.85$. Isto significa um óxido não-estequiométrico com excesso de Si.⁶⁸

Nestas pressões pode-se estar gerando espécies iônicas em concentrações menores, de modo que toda a espécie que chega à superfície do Si é consumida embora não em quantidade suficiente para saturar as ligações com o Si ($x < 2$ em ligações com O).

Tabela 5.1 – Resultados da caracterização estrutural e elétrica dos óxidos formados por RPO em plasma de N₂O.

Amostras	Elipsometria t _{ox} (nm)	Taxa de Decapagem t _{ox} (nm)	TEM t _{ox} (nm)	FTIR		XPS N(1s)	SIMS SiN (cps)	C-V			I-V	
				Si-O (cm ⁻¹)	Absorbância			t _{ox} (nm)	Qo/q (10 ¹¹ /cm ²)	t _s (min)	V _{bd} (V)	E _{bd} (MV/cm)
G1	5.0±0.1	4.37±0.02	-	-	-	-	-	4.6	2.9	10	5.1	11.1
G2	3.3±0.2	4.62±0.02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
G3	4.8±0.2	4.51±0.01	-	1062	0.003	x	2x10 ⁴	5.0	0.17	10	7.7	15.4
G4	4.7±0.1	4.70±0.01	-	1065	0.004	-	-	-	-	-	-	-
G5	4.5±0.1	5.12±0.01	5.5	1067	0.005	x	2x10 ⁴	5.5	0.82	10	6.3	11.5
G3P3	-	4.43±0.01	-	1071	0.002	-	-	5.0	0.56	10	7.5	15.0
G4P3	-	4.53±0.01	-	1073	0.002	-	-	-	-	-	-	-
G5P3	-	4.87±0.01	-	1075	0.003	-	-	4.9	0.97	10	5.6	11.4
G3P4	-	3.96±0.02	-	1100	0.001	-	-	-	-	-	-	-
G4P4	-	4.19±0.02	-	1102	0.001	-	-	-	-	-	-	-
G5P4	-	4.35±0.01	-	1107	0.002	-	-	-	-	-	-	-

- Para pressões de 3 Torr (amostras G3P3, G4P3 e G5P3) o pico de absorção Si-O ocorre em torno de 1075 cm^{-1} indicando uma composição próxima do óxido estequiométrico ($x=2$). Para pressões de 4 Torr (G3P4, G4P4 e G5P4), o pico de absorção do Si-O ocorre acima de 1100 cm^{-1} devido ao movimento fora de fase dos átomos de O.⁶⁸
- Os valores de absorbância caem com o aumento da pressão, indicando uma redução na espessura para pressões maiores.

As análises FTIR também indicam a presença do N em ligações Si-N-O com bandas de absorção em torno de $950 - 1000\text{ cm}^{-1}$.⁶⁹⁻⁷¹

A tabela 5.2 apresenta os resultados com relação aos processos RPO em ambiente de $\text{N}_2\text{O} + \text{N}_2$.

As espessuras obtidas por elipsometria, por taxa de decapagem e por medida C-V encontram-se dentro da mesma ordem de grandeza para todos os grupos de amostras.

O resultado mais preciso para a espessura foi o obtido por TEM. Para amostras do grupo G8, $t_{\text{ox}} = 3.0\text{ nm}$. Este valor está de acordo com o valor encontrado por medida C-V. As interfaces $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{Si}$ aqui formadas também apresentaram baixa rugosidade.

As análises por XPS confirmam a presença de baixa concentração de N no filme.

As análises SIMS indicam um aumento na quantidade de N de $4 \times 10^3\text{ cps}$ nas amostras do grupo G8 para $4 \times 10^5\text{ cps}$ nas amostras do grupo G9.

As análises FTIR dos picos principais de absorção referentes às ligações Si-O em modo de vibração “stretching” mostram que:

- O pico de absorção do Si-O ocorreu acima de 1100 cm^{-1} para os grupos G7, G7P3, G8, G8P3, G9 e G9P3, devido ao movimento fora de fase dos átomos de O.⁶⁸

As análises FTIR, para os grupos G7, G7P3, G8, G8P3, G9 e G9P3, indicam a presença do N em ligações Si-N-O com bandas de absorção entre 1000 e 1050 cm^{-1} .⁶⁹⁻⁷¹

Comparando-se as medidas SIMS para processos RPO em plasma de N_2O e $\text{N}_2\text{O} + \text{N}_2$, pode-se dizer que em plasma $\text{N}_2\text{O} + \text{N}_2$ ocorreu uma maior incorporação de N ao filme. Tem-se um valor de $5 \times 10^4\text{ cps}$ (análise SIMS) para amostras G9 contra $2 \times 10^4\text{ cps}$ (análise SIMS) para amostras G3 e G5.

Tabela 5.2 – Resultados da caracterização estrutural e elétrica dos óxidos formados por RPO em plasma de N₂O+ N₂.

Amostras	Elipsometria t _{ox} (nm)	Taxa de Decapagem t _{ox} (nm)	TEM t _{ox} (nm)	FTIR		XPS N(1s)	SIMS SiN (cps)	C-V			I-V	
				Si-O (cm ⁻¹)	Absorbância			t _{ox} (nm)	Qo/q (10 ¹¹ /cm ²)	t _s (min)	V _{bd} (V)	E _{bd} (MV/cm)
G7	4.4±0.2	3.97±0.01	-	1102	0.005	x	-	4.1	0.88	10	5.8	14.1
G8	3.3±0.3	3.26±0.02	3.0	1103	0.007	x	3x10 ⁴	3.0	2.3	10	5.5	18.3
G9	3.5±0.2	3.62±0.02	-	1105	0.005	-	5x10 ⁴	5.0	15	30	4.7	13.4
G10	4.1±0.1	3.86±0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
G12	4.5±0.1	4.22±0.02	-	-	-	x	-	-	-	-	-	-
G7P3	-	3.56±0.01	-	1106	0.006	-	-	-	-	-	-	-
G8P3	-	3.53±0.02	-	1107	0.006	-	-	-	-	-	-	-
G9P3	-	3.47±0.01	-	1110	0.006	-	-	-	-	-	-	-

As medidas TEM revelam duplas interfaces com espessura total de 5.5nm para filmes crescidos em plasma N_2O e espessura total de 3.0nm para filmes crescidos em plasma $N_2O + N_2$. Como o N tende a se concentrar na interface com o Si,^{19,52,53} possivelmente se formou estruturas $Si/SiO_xN_y/SiO_x$.

Nos processos em plasma $N_2O + N_2$, a camada de SiO_x tem espessura menor comparada a camada SiO_x crescida em plasma N_2O . No ambiente $N_2O + N_2$ pode-se estar gerando espécies iônicas de N em concentrações elevadas e assim, o N age mais eficientemente como barreira, diminuindo tanto a difusão do O como a difusão do Si para a interface, o que diminui a taxa de oxidação produzindo filmes mais finos.

As análises XPS para processos RPO com N_2O e $N_2O + N_2$ indicam a presença de baixa concentração de N com relação ao O; a intensidade de O chega até 35u.a enquanto que a de N fica em torno de 4.30u.a.

Um outro indicativo de que os filmes formados possuem baixa concentração de N pode ser obtido pela análise C-V. Foram calculados os valores da permitividade do óxido para amostras dos grupos G5 e G8, através da equação (4.1), $\epsilon_{ox} = t_{ox} \cdot C_{ox} / (\epsilon_o \cdot A)$, com t_{ox} dado pela análise TEM e C_{ox} dado pelas curvas C-V. Para ambos os grupos, G5 e G8, encontrou-se um valor de ϵ_{ox} variando de 3.8 a 4.0. As variações de ϵ_{ox} acima de 3.9 indicam a formação de oxinitreto, SiO_xN_y , com baixa concentração de N, $C_N \leq 5\%$.^{81,88,89}

Os resultados das medidas C-V e I-V indicam valores de densidade de carga efetivas em $1.7 \times 10^{10}/cm^2$ para 10 minutos de sinterização e campos de ruptura dielétrica em 15.4MV/cm para amostras crescidas em plasma de N_2O , e densidade de carga efetivas em $8.8 \times 10^{10}/cm^2$ para 10 minutos de sinterização e campos de ruptura dielétrica em 14.1MV/cm para amostras crescidas em plasma de $N_2O + N_2$. Portanto, os filmes são de altíssima qualidade.

Em trabalho recente foi encontrado para a ruptura de um óxido de densidade de carga de $8.5 \times 10^{10}/cm^2$ (com 30 minutos de sinterização), obtido por oxidação por plasma de N_2O à uma temperatura de 500°C, um valor de 8.3MV/cm.⁴³

5.2 – ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS PARA FILMES FINOS FORMADOS POR RPCVD.

A tabela 5.3 apresenta um resumo dos resultados descritos no Capítulo 4 para processo RPCVD, sendo t_{ox} a espessura determinada por elipsometria e perfilometria, τ a taxa de ataque (nm/min), Si-O indica a posição do pico referente ao modo de vibração “stretching” com a respectiva absorbância e Si-N-O indica a posição do pico referente ao modo de vibração das ligações Si-N-O no espectro FTIR.

As espessuras obtidas por elipsometria e perfilometria encontram-se dentro da mesma ordem de grandeza. As medidas indicam um aumento na espessura com o aumento da concentração de SiH_4 na reação. Este aumento também é observado nos valores de absorbância do pico Si-O em modo “stretching” na análise FTIR.

As taxas de ataque obtidas na medida de perfilometria, indicam uma baixa porosidade dos filmes depositados. Um dos fatores que causam porosidade é a presença de H, levando a altas taxas de ataque.³ Os óxidos térmicos, com $t = 100\text{nm/min}$ em solução buffer HF, são usados como referência por apresentarem baixa porosidade. Pode-se dizer então, que os filmes aqui depositados apresentam uma baixa incorporação de H.

A não-incorporação de H nos filmes pode ser identificada pela ausência do pico referente à ligações Si-H na análise FTIR.

As análises FTIR indicam que os filmes são formados em uma estequiometria SiO_x com $x < 2$, indicativo de filme em baixa tensão. A presença de N pode ser identificada pela presença do pico de absorção em torno de 810 cm^{-1} , referente à ligações Si-N-O. O N incorporado ao filme pode estar diminuindo as tensões existentes nas ligações Si-O. Os picos de absorção em torno de 1240 cm^{-1} indicam que os filmes depositados possuem excelente qualidade estrutural.^{68-70,73}

Tabela 5.3 – Resultados da caracterização estrutural dos óxidos formados por RPCVD em plasma de N₂O com SiH₄ como reagente

Amostras	Elipsometria		Perfilometria			FTIR		
	t _{ox} (nm)	τ (nm/min)	t _{ox} (nm)	Si-O (cm ⁻¹)	Absorbância	Si-N-O (cm ⁻¹)		
G15	46.4±0.5	-	-	1064.3	0.055	812.2		
G16	55.9±2.0	53.1±7.1	102.5±13.7	1065.7	0.056	812.2		
G17	61.7±1.7	-	-	-	-	-		
G18	75.7±2.2	82.4±5.2	98.0±6.2	-	0.062	812.3		
G19	82.7±2.0	-	-	1067.1	0.078	812.1		
G20	-	-	-	1065.3	0.101	812.2		
G21	114.2±1.0	-	-	-	-	-		
G22	160.1±0.5	156.2±5.3	103.1±3.3	1064.5	-	-		
G23	-	-	-	1064.4	0.133	812.3		
G24	-	-	-	1063.5	0.182	812.1		
G25	-	-	-	1063.1	0.287	810.8		
G26	-	182.1±3.2	110.2±1.8	1063.3	0.367	812.4		

CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES E COMENTÁRIOS FINAIS

6.1 – CONCLUSÕES

Estudos mostram que a relevância da incorporação de baixas concentrações de N no sistema Si/SiO₂ está em melhorar consideravelmente a qualidade do óxido em dispositivos MOS. O N reduz significativamente a difusão do B para a superfície do Si durante as etapas de recozimento. Ele pode ocupar as ligações insaturadas (“dangling bonds”) do Si, diminuir a tensão das ligações Si-O reduzindo, portanto, os defeitos na interface SiO₂/Si.

As análises estruturais e elétricas dos filmes oxidados indicam que os filmes possuem baixa concentração de N ($C_N < 5\%$) e excelentes características elétricas tanto para o processo RPO em plasma de N₂O como para o processo RPO com plasma de N₂O+N₂.

As análises por TEM mostram excelentes interfaces (baixa rugosidade) dos filmes com o Si e fornecem um resultado mais preciso com relação às espessuras.

As análises elétricas desses filmes mostram que tanto os filmes crescidos em plasma de N₂O com em plasma de N₂O+N₂ são de alta qualidade e podem ser utilizados como isolante de porta em sistemas MOS. Os filmes possuem baixa densidade de carga, $1,7 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ (amostras G3), $5,6 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ (amostras G3P3), $8,2 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ (amostras G5), $8,8 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ (amostras G7) e elevado campo de ruptura dielétrica, de 11.5MV/cm até 15.4 MV/cm.

Para a obtenção de filmes ultra-finos de boa qualidade, com espessuras em torno de 5nm, propõe-se o crescimento em plasma de N₂O com fluxo de 150sccm à temperatura de 300°C, a uma pressão de 1 Torr por 50 minutos. Para filmes ultra-finos, com espessuras em torno de 3nm, propõe-se o crescimento em plasma de N₂O+ N₂ com fluxos de 150sccm e 75 sccm, respectivamente, à temperatura de 300°C, à uma pressão de 1 Torr por 50 minutos

Os filmes depositados por RPCVD não apresentaram incorporação de H, conforme mostram as análises FTIR; a taxa de ataque em torno de 100nm/min, indicativo de baixa porosidade, confirma este resultado.

O sistema RP montado, juntamente com a otimização dos parâmetros de processo como fluxo de gases, pressão, temperatura e tempo de crescimento, mostrou-se eficiente na obtenção de filmes por deposição e oxidação.

6.2 – COMENTÁRIOS FINAIS

A motivação inicial deste trabalho foi a montagem de um sistema RP com gerador de microondas para a deposição de filmes finos.

Vários filmes foram obtidos por deposição (RPCVD). Observou-se que as espessuras eram acima de 40nm. Esses filmes apresentaram baixa porosidade determinada pela taxa de ataque, o que os tornou excelentes em aplicações como capa.

Entretanto, no intuito de reduzir estas espessuras, iniciou-se um estudo de obtenção de filmes por crescimento (RPO), inicialmente em plasma de N_2O . As espessuras dos filmes crescidos estavam abaixo de 5nm. Com este resultado partiu-se para a caracterização elétrica e observou-se o excelente comportamento desses filmes como isolantes; elevados campos de ruptura ($>10MV/cm$) com baixas densidades de carga ($<10^{11}/cm^2$).

Ampliaram-se as possibilidades de obtenção de filmes ultra-finos; estudos foram feitos em processos RPO em plasma de N_2O+N_2 . Os filmes formados mostraram-se igualmente eficientes como isolantes. Os parâmetros de processo como fluxo de gases, pressão, temperatura e tempo de crescimento, foram otimizados. Diversas amostras foram preparadas e os resultados mostraram-se reproduzíveis.

Esta técnica pode ser facilmente integrada nas etapas de processos de fabricação de dispositivos e circuitos com dimensões submicrométricas, tendo como vantagens a baixa temperatura e a não-incorporação de sub-produtos.

Diversas dificuldades relacionadas às técnicas de caracterização estrutural dos filmes crescidos foram encontradas. As espessuras envolvidas estão no limite de detecção da maioria dos equipamentos. A técnica TEM mostrou-se essencial com relação a determinação das espessuras. As técnicas FTIR, XPS e SIMS forneceram um indicativo da composição dos filmes. As análises C-V e I-V foram conclusivas, mostrando que os filmes formados são excelentes isolantes.

Seria de grande interesse determinar a composição e o comportamento das interfaces formadas nos filmes oxidados; investigar por TEM a migração da camada de SiO_x para diferentes parâmetros de processo, como por exemplo, para maiores fluxos de N_2O+N_2 e/ou maiores tempos de processo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - S. Rosnagel, J. Cuomo e W. Westwood, "*Handbook of Plasma Processing Technology*" - Noyes Publications, 1990.
- 2 - A. S. Grove, "*Physics and Technology of Semiconductor Devices*" - John Wiley & Sons. Inc, 1967.
- 3 - V. J. Kapoor e W. D. Brown, "*Silicon Nitride and Silicon Dioxide Thin Insulating Films*" – The Electrochemical Society, Inc., 1994.
- 4 - S. P. Murarka e G. Quintana, *J. Appl. Phys.*, **48(1)**, 46, 1977.
- 5 - A M. Lin et al., *J. Electrochem. Soc.*, **128(5)**, 1121, 1981.
- 6 - G. Lucovsky et al., *J. Vac. Sci. & Techn. A*, **4(3)**, 689, 1986.
- 7 - A. C. Adams et al., *J. Electrochem. Soc.*, **128(7)**, 1545, 1981.
- 8 - S. S. Kim, D. Tsu e G. Lucovsky, *J. Vac. Sci. & Techn. A*, **6(3)**, 1740, 1988.
- 9 - A. Sherman, *Thin Solid Films*, **113**, 135, 1984.
- 10 - F. Templier, *Thin Solid Films*, **241**, 251, 1994.
- 11 - M. Virmani, *J. Vac. Sci. & Techn. A*, **14(3)**, 977, 1996.
- 12 - D. M. Brown, *J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology*, **115**, 311, 1968.
- 13 - M. J. Rand, *J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology*, **120**, 446, 1973.
- 14 - D. W. Hess, *J. Vac. Sci. & Techn. A*, **2**, 244, 1984.
- 15 - M. Nakamura, *J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology*, **132(2)**, 482, 1985.
- 16 - G. Lucovsky, *J. Vac. Sci. & Techn. A.*, **4(3)**, 681, 1986.
- 17 - G. Lucovsky e D. V. Tsu, *J. Vac. Sci. & Techn. A.*, **5(4)**, 2231, 1987.
- 18 - F. A. Sewell, H. A R. Wegener e E. T. Lewis, *Appl. Phys. Lett.*, **14**, 45, 1969.
- 19 - G. Lucovsky, *J. Vac. Sci. & Techn. A.*, **16(1)**, 356, 1998.
- 20 - D. E. Deal e A. S. Grove, *J. Appl. Phys.*, **36(12)**, 3770, 1965.
- 21 - E. A. Irene, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1708, 1978.
- 22 - E. A. Irene e E. A. Lewis, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 767, 1987.
- 23 - C. J. Han e C. R. Helms, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1297, 1987.

- 24 - W. Ting, H. Hwang, J. Lee e D. L. Kwong, *J. Appl. Phys.*, **70(2)**, 1072, 1991.
- 25 - L. Bárdos, J. Musil e P. Taras, *J. Phys. D: appl. Phys.*, **15**, L79, 1982.
- 26 - L.L.Alt, S. W. Ing e K. W. Laendle, *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 465, 1963.
- 27 - J. R. Ligenza, *J. Appl. Phys.*, **36(9)**, 2703, 1965.
- 28 - I. Kato, S. Wakana, S. Hara e H. Kezuka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21**, L470, 1982.
- 29 - M. D. Clark e C. L. Anderson, *J. Vac. Sci. & Techn.*, **21**, 453, 1982.
- 30 - L. G. Meiners, *J. Vac. Sci. & Techn.*, **21**, 655, 1982.
- 31 - G. Lucovsky, J. T. Fitch, D. V. Tsu e S. S. Kim, *J. Vac. Sci. & Techn. A.*, **7(3)**, 1136, 1989.
- 32 - W. A. Lanford e M. J. Rand, *J. Appl. Phys.*, **49(4)**, 2473, 1978.
- 33 - A. C. Adams, F. B. Alexander, C. D. Capio e T. E. Smith, *J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology*, **128(7)**, 1545, 1981.
- 34 - H. Dun, P. Pan, F. R. White e R. W. Douse, *J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology*, **128(7)**, 1555, 1981.
- 35 - D. V. Tsu e G. Lucovsky, *J. Vac. Sci. & Techn. A.*, **4(3)**, 480, 1986.
- 36 - D. V. Tsu, G. Lucovsky, M. J. Mantini e S. S. Chao, *J. Vac. Sci. & Techn.*, **5(4)**, 1998, 1987.
- 37 - S. M. Han e E. S. Aydil, *J. Vac. Sci. & Techn. A.*, **14(4)**, 2062, 1996.
- 38 - C. H. Courtney, B. C. Smith e H. H. Lamb, *J. Electrochem. Soc.*, **145(11)**, 3957, 1998.
- 39 - G. B. Raupp, A. Levedakis e T. S. Cale, *J. Vac. Sci. & Techn. A.*, **13(3)**, 676, 1995.
- 40 - M. L. Green et al., *Appl. Phys. Lett.*, **65(7)**, 848, 1994.
- 41 - M. Mukhopadhyay, S. K. Ray e C. K. Maiti, *Electronics Letters*, **31(22)**, 1953, 1995.
- 42 - J. A. Diniz, P. J. Tatsch, M. A. A. Pudenzi, *Proceedings – XI Congresso da Soc. Bras. de Microeletrônica*, 407, 1996.
- 43 - S. R. Kaluri e D. W. Hess, *J. Electrochem. Soc.*, **145(2)**, 662, 1998.
- 44 - K. A. Ellis e R. A. Buhrman, *Appl. Phys. Lett.*, **68(12)**, 1696, 1996.
- 45 - P. J. Tobin et al, *J. Appl. Phys.*, **75(3)**, 1811, 1994.
- 46 - L. K. Han et al, *Electronics Letters*, **31(4)**, 1196, 1995.
- 47 - C. Gerardi et al, *J. Electrochem. Soc.*, **146(8)**, 3058, 1999.

- 48 - T. Y. Chu et al, *Appl. Phys. Lett.*, **59(12)**, 1412, 1991.
- 49 - Y. Shi, *IEEE Trans. on Electron. Devices*, **46(2)**, 362, 1999.
- 50 - M. K. Mazumder et al, *IEEE Trans. on Electron. Devices*, **46(6)**, 1121, 1999.
- 51 - J. A. Diniz, A. P. Sotero, P. J. Tatsch e J. W. Swart, *Nuclear Instrum. and Meth. B*, 1999.
- 52 - N. S. Sacks, D. I. MA e W. B. Fowler, *Appl. Phys. Lett.*, **67(3)**, 374, 1995.
- 53 - A. E. T. Kuiper, H. G. Pomp e P. M. Asveld, *Appl. Phys. Lett.*, **61(9)**, 1031, 1992.
- 54 - G. D. O'clock Jr et al, *IEEE Trans. on semic, Manuf.*, **1(4)**, 133, 1988.
- 55 - Maria P. P. de Castro et al, *J. Crystal Growth*, **203**, 317, 1999.
- 56 - R. Iyer et al, *J. Crystal Growth*, **83**, 290, 1987.
- 57 - J. D. C. Sokol et al, *J. Electrochem. Soc.*, **136(10)**, 2993, 1989.
- 58 - X. L. Xu et al, *Appl. Phys. Lett.*, **60(24)**, 3063, 1992.
- 59 - M. J. C. Bonfim, *Tese de Mestrado* – Eng. Elétrica/Unicamp – 1992.
- 60 - W. R. Runyan, “*Semiconductor Measurements and Instrumentation*” – Texas Instr. Electronics Series, McGraw Hill Co., 158, 1975.
- 61 - *Manual do Elipsômetro RUDOLF – Auto-EL NIR3* – Laboratório de Sistemas Integráveis – LSI/EPUSP.
- 62 - W. A. Nogueira – *Tese de Mestrado* – Eng. Elétrica/EPUSP – 1999.
- 63 - *Manual do Perfilômetro DEKTAK – Veeco-Sloan* – Laboratório de Pesquisa em Dispositivos – LPD/Unicamp.
- 64 - G. A. McGuire, “*Semiconductor Materials and Process Technology Handbook*” - Noyes Publications, 1988.
- 65 - M. W. Hobart, L. M. Lynn e J. A. Dean Jr, “*Instrumental Methods of Analysis*” – Wadsworth P. Co., 1988.
- 66 - V. Baranauskas, “*Técnicas Instrumentais de Caracterização de semicondutores*”, Editora Unicamp, 1989.
- 67 - P. Lange et al, *J. Electrochem. Soc.*, **41(1)**, 259, 1994.
- 68 - G. Lucovsky, *J. Vac. Sci. & Techn. A*, **4(3)**, 689, 1986.
- 69 - P. Lange et al, *J. Electrochem. Soc.*, **139(6)**, 1730, 1992.
- 70 - P. Lange, *J. Appl. Phys.*, **66(1)**, 201, 1989.
- 71 - M. J. Hernandez et al, *Semicond. Sci. Technol.*, **12**, 927, 1997.

- 72 - A. P. Sotero, J. A. Diniz, P. J. Tatsch e J. W. Swart, *International Conference on Microelectronics and Packaging*, 160, 1999.
- 73 - J. Song e G. S. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **67(20)**, 2986, 1995.
- 74 - J. F. Smith e D. C. Hinson, *Solid State Technol.*, 135, 1986.
- 75 - C. D. Wagner e W. M. Riggs, "*Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*" – Perkin-Elmer Co., 1979.
- 76 - E. Dehan et al, *Thin Solid Films*, **266**, 14, 1995.
- 77 - R. I. Hegde et al, *J. Electrochem. Soc.*, **144(3)**, 1081, 1997.
- 78 - L. C. Feldman e J. W. Mayer, "*Fundamentals os Surface and Thin Films Analysis*" – Elsevier Science Publishing Co., Inc, 1986.
- 79 - M. L. Tang e G. K. Wehner, *J. Appl. Phys.*, **42**, 2449, 1971.
- 80 - E. H. Nicollian e J. R. Brews, "*MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology*" – Bell Laboratories, 1982.
- 81 - J. A. Diniz, *Tese de Doutorado* – Eng. Elétrica/Unicamp – 1996.
- 82 - C. H. Choi et al, *IEEE Electron. Device Lett.*, **20(6)**, 292, 1999.
- 83 - M.F. Lambrinos, R. Valizadeh e J. S. Colligon, *J. Vac. Sci. & Techn .B*, **16(2)**, 589, 1998.
- 84 - R. P. Vasquez e A. Madhukar, *Appl. Phys. Lett.*, **47(9)**, 998, 1985.
- 85 - S. Miyazaki et al, "*Materials Science in Semiconducto Processing 2*", 185, 1999.
- 86 - R. Falster, *J. Appl. Phys.*, **66(7)**, 3355, 1989.
- 87 - D. R. Wolters e A. T. A. Duijnhoven, *J. Vac. Sci. & Techn .A*, **5(4)**, 1563, 1987.
- 88 - E. Harari, *Appl. Phys. Lett*, **49(4)**, 2478, 1978.
- 89 - A. K. Gaind e E. W. Hearn, *J. Electrochem. Soc.*, **125(1)**, 139, 1978.